ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES)

LES ALDÉHYDES

ET LEURS DÉRIVÉS

PAR

ALFRED HELD,

Pharmacien de 1re classe (diplôme supérieur),
Licencié ès sciences physiques,
Chef des travaux chimiques et chargé du cours à l'Ecole de pharmacie de Nancy,
Lauréat de l'Ecole (médaille d'or 1881).



PARIS
A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MEDECINE
A. DAVY, Successeur
31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1882

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES)

LES ALDÉHYDES

ET LEURS DÉRIVÉS

PAR

ALFRED HELD,

Pharmacien de 1re classe (diplôme supérieur),
Licencié ès sciences physiques,
Chef des travaux chimiques et chargé du cours à l'Ecole de pharmacie de Nancy,
Lauréat de l'Ecole (médaille d'or 1881).



PARIS
A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MEDECINE
A. DAVY, Successeur
31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1882

JUGES DU CONCOURS

MM. BERTHELOT, *président.*
TROOST.
BOUIS.
LEROUX.
RICHE.
JUNGFLEISCH.
SCHLAGDENHAUFFEN.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. BOURGOIN.
G. BOUCHARDAT.
PRUNIER.
QUESNEVILLE.

Secrétaire :

M. MADOULÉ.

Candidats :

MM. HELD.
MALOSSE.
MASSOL.
MOISSAN.
VILLIERS.

LES ALDÉHYDES

ET LEURS DÉRIVÉS

INTRODUCTION.

On donne aujourd'hui le nom d'aldéhydes à toute une classe de corps dont la constitution, le mode de formation, les propriétés générales, sont analogues à ceux d'un composé découvert par Dœbereiner, en 1821, parmi les produits d'oxydation de l'alcool éthylique. Liebig, quelques années plus tard, reprit l'étude de ce corps, établit sa fonction et ses relations avec l'alcool ordinaire ; il démontra qu'il en dérivait par soustraction d'hydrogène, ce qui lui valut son nom (alcool dehydrogenatum). Depuis lors ce nom, applicable au début à l'aldéhyde dérivé de l'alcool vinique, fut étendu à une classe de corps nouveaux dont les relations avec les alcools primaires étaient identiques avec celles qui existaient entre l'aldéhyde de Dœbereiner et l'alcool vinique.

Avant de commencer l'étude des aldéhydes et de leurs dérivés, je crois utile de dire quelques mots des alcools qui peuvent être considérés comme les générateurs des aldé-

hydes, en exposant sommairement leur classification basée sur leur mode de dérivation ou leur structure supposée.

On peut envisager les alcools comme des hydrocarbures dans lesquels un, deux, trois, etc., atomes d'hydrogène ont été remplacés par une, deux, trois, etc., molécules d'hydroxyle et suivant le nombre d'atomes d'hydrogène remplacés, on aura un alcool mono, bi, tri, polyatomique (1).

Cette considération, purement théorique dans bien des cas, permet néanmoins de bien faire sentir la relation qui unit les alcools aux hydrocarbures.

Ex. :

$C^nH^{2n+2} = C^nH^{2n+1}H$	hydrocarbure	$CH^{n2n+1}OH$	Alcool	mono-atomique
$C^nH^{2n+2} = C^nH^{2n}H^2$	—	$C^nH^{2n}(OH)^2$	—	diatomique.
$C^nH^{2n+2} = C^nH^{2n-1}H^3$	—	$C^nH^{2n-1}(OH)^3$	—	triatomique.
etc. etc.		etc.		etc.

On voit d'après cela que pour les composés à fonction exclusivement alcoolique, le nombre d'atomes d'oxygène renfermés dans la molécule indique l'atomicité de l'alcool.

D'un autre côté, dans chacun de ces ordres d'alcools, on peut établir une division en familles, basée sur les rapports qui existent entre le carbone et l'hydrogène.

Ainsi les alcools mono-atomiques, c'est-à-dire ne renfermant qu'une seule molécule (OH), peuvent se diviser en plusieurs familles, selon qu'ils dérivent de telle ou telle famille d'hydrocarbures.

Ex. : 1re famille.	Alcools saturés	correspondant	à la formule	$C^nH^{2n+2}O$.
2e famille.	Alcools	correspondant	—	$C^nH^{2n}O$.
3e famille.	—	—	—	$C^nH^{2n-2}O$.
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

(1) Haller. Thèse d'agrégation, 1879.

On diviserait de même les alcools diatomiques en familles selon la nature de l'hydrocarbure dont ils dérivent.

Ex. : 1° Glycols saturés	répondant à la formule			$C^nH^{2n+2}O^2$.
2° Alcools diatomiques	—		—	$C^nH^{2n}O^2$.
3° Alcools aromatiques	—		—	$C^nH^{2n-6}O^2$.
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

et ainsi de suite pour les alcools d'une atomicité supérieure.

Indépendamment de cette classification des alcools, basée sur leur atomicité et les rapports entre le carbone et et l'hydrogène, il y a lieu d'établir des subdivisions dans chacune de ces familles.

Il existe, en effet, des corps qui, tout en ayant les fonctions communes à tous les alcools, en ont d'autres qui dépendent, non plus de l'atomicité et des proportions relatives des éléments qu'ils renferment, mais d'une cause différente, qu'on a cherché à expliquer par une différence dans le mode de groupement des éléments constitutifs de ces alcools.

C'est elle qui constitue l'isomérie.

L'isomérie dans les alcools provient :

1° De la nature de l'hydrocarbure auquel il se rattache ;

2° De la position qu'occupe le groupe (OH) dans la molécule.

On sait en effet que les hydrocarbures se divisent en trois groupes :

1° Les hydrocarbures *normaux*, dans lesquels chaque atome de carbone est uni à deux autres atomes de carbone.

Ex. : $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^3$ hydrure de butyle normal.

2° Les hydrocarbures *secondaires*, dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone sont unis à trois autres atomes de carbone.

Ex. : $\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH - CH^3$ hydrure d'isobutyle ou butane secondaire.

3° Les hydrocarbures *tertiaires* où un plusieurs atomes de carbone sont unis à quatre atomes de carbone.

Ex. : $\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup CH^3 \\ & C & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown CH^3 \end{matrix}$ hydrure d'amyle tertiaire.

Les alcools dérivés des hydrocarbures normaux sont dits *alcools normaux*, ceux dérivés des hydrocarbures secondaires et tertiaires sont dits *isoalcools* ou *alcools non normaux*.

Outre ces cas d'isomérie, il en existe d'autres, dus à la position du groupe (OH) dans la molécule, ainsi que je l'ai indiqué plus haut.

Il est facile de voir, en effet, que dans le butane normal, par exemple, la substitution de (OH) à un atome d'hydrogène peut aussi bien porter sur un atome d'hydrogène du milieu de la chaîne, que sur un des groupements CH^3 des extrémités.

On aura ainsi les deux alcools butyliques suivants :

$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ Alcool butylique normal *primaire*.
$CH^3 - CH^2 - CH(OH) - CH^3$ — — — *secondaire*.

De même pour le butane secondaire on pourra avoir :

$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH - CH^2OH$ alcool isobutylique *primaire*.

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C(OH) - CH^3 \quad — \quad — \quad \text{tertiaire.}$$

et ainsi de suite.

On voit d'après ces exemples que les alcools normaux ou non normaux peuvent être divisés en trois groupes, selon que l'hydroxyle (OH) est uni à CH^2, CH ou C.

Les 1ers caractérisés par le groupe	CH^2OH	sont dits	*alcools primaires.*
Les 2es —	—	CH(OH)	—	*alcools secondaires.*
Les derniers —	—	C(OH)	—	*alcools tertiaires,*

Ces trois groupes d'alcools se distinguent nettement les uns des autres et se comportent d'une façon bien différente sous l'influence des divers agents, et en particulier sous l'influence des agents oxydants, ainsi que je l'exposerai plus loin.

Outre les alcools que je viens de mentionner et qui ne possèdent qu'une ou plusieurs fonctions exclusivement alcooliques, il existe une autre classe de corps appelés alcools à fonction mixte, parce que, outre la fonction alcoolique caractéristique, ils en possèdent encore une ou plusieurs autres. On connaît des alcools éthers, des alcools aldéhydes, des alcools acétones, des alcools acides, etc.

La plupart de ces corps dérivent des alcools polyatomiques modifiés par des réactions incomplètes.

En général, dans des corps ainsi composés, chacune des fonctions qu'ils possèdent, conserve ses allures propres, ses propriétés particulières. Nous verrons plus loin l'importance de ce fait.

Partant maintenant de la classification des alcools primaires, secondaires et tertiaires, dans laquelle on peut

faire rentrer tous les alcools mono ou polyatomiques, saturés ou non, voyons comment se comportent ces différents corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un même agent, oxydant par exemple, le seul d'ailleurs qui nous intéresse.

Les *alcools primaires*, soumis à l'oxydation, perdront d'abord deux atomes d'hydrogène du groupe $-CH^2OH$, qui s'uniront à un atome d'oxygène cédé par le corps oxydant, pour former de l'eau.

Le corps provenant ainsi de la déshydrogénation de l'alcool est un *aldéhyde*.

$$\text{Ex : } \underbrace{C^nH^{2n+1}-CH^2OH}_{\text{Alcool primaire.}} + O = H^2O + \underbrace{C^nH^{2n+1}-CHO}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Si l'oxydation est poussée plus loin, un nouvel atome d'oxygène viendra se fixer sur l'alcool déshydrogené dans la première phase de l'oxydation, et se substituera aux deux atomes d'hydrogène déjà éliminés.

$$\text{Ex : } \underbrace{C^nH^{2n+1}-CH^2OH}_{\text{Alcool primaire.}} + O - O = H^2O + \underbrace{C^nH^{2n+1}-COOH}_{\text{Acide.}}$$

On obtient ainsi un corps différent de l'alcool et de l'aldéhyde, un *acide*.

Les *alcools secondaires*, caractérisés par le groupement CH(OH), soumis à l'oxydation peuvent aussi céder deux atomes d'hydrogène, et donneront naissance à un corps appelé *acétone*, caractérisé par le groupement CO résidu de CH(OH).

$$\underbrace{C^nH^{2n+1}-CH(OH)-C^{n'}H^{2n'+1}}_{\text{Alcool secondaire.}} + O = H^2O + \underbrace{C^nH^{2n+1}-CO-C^{n'}H^{2n'+1}}_{\text{Acétone.}}$$

Enfin les *alcools tertiaires* soumis à l'oxydation ne pourront donner de la même manière ni aldéhydes, ni acétones, ni acides, le groupe C(OH) qui les caractérise ne pouvant céder de l'hydrogène sans provoquer la décomposition de la molécule.

D'après cela nous voyons :

1° Que les alcools primaires donnent par oxydation un aldéhyde, puis un acide à même nombre d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

2° Que les alcools secondaires donnent dans les mêmes conditions des acétones à même nombre d'atomes de carbone, mais pas d'acides.

3° Que les alcools tertiaires se décomposent par oxydation en plusieurs corps renfermant moins d'atomes de carbone que l'alcool.

Le mode de formation des aldéhydes que je viens d'indiquer joint à une de leurs propriétés fondamentales, que j'indiquerai plus loin, a permis de les définir ainsi :

Définition. — Les aldéhydes sont des composés neutres, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et qui diffèrent des alcools primaires par deux atomes d'hydrogène en moins, et des acides correspondants par un atome d'oxygène en moins ; de plus ils peuvent régénérer les alcools d'où ils dérivent par fixation d'hydrogène et les acides par fixation d'oxygène.

Cette définition ne comprend que les aldéhydes dérivés des alcools primaires et exclut certaines classes de corps que quelques auteurs rangent parmi les aldéhydes.

M. Berthelot, notamment, considérant les aldéhydes comme des composés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène

dérivant des alcools par élimination d'hydrogène et régénérant ces alcools par fixation inverse d'hydrogène, a été amené à établir parmi ces corps la classification suivante :

1re Classe. — Les aldéhydes proprement dits dérivés des alcools primaires.

2e Classe. — Les aldéhydes secondaires ou kétones dérivés des alcools secondaires.

3e Classe. — Les carbonyles dérivés des alcools incomplets.

4e Classe. — Les quinones dérivées des phénols.

5e Classe. — Les aldéhydes à fonction mixte dérivés des alcools polyatomiques.

Nous adopterons une classification un peu différente, et nous diviserons les corps à fonction aldéhydique en deux grandes classes :

1re *Classe.* — Aldéhydes proprement dits, dérivés des alcools primaires.

2e *Classe.* — Aldéhydes à fontion mixte, dérivés des alcools polyatomiques.

Nous nous bornerons à indiquer les rapports de similitude qui existent entre les aldéhydes proprement dits et les aldéhydes secondaires ou kétones, lesquels ne sont pas, à proprement parler, des aldéhydes et qui constituent une classe à fonction spéciale.

Pour la même raison, nous écarterons de ce travail les quinones dérivées des phénols.

Quant aux carbonyles, nous nous proposons de leur consacrer un chapitre, si le temps nous le permet.

Nous partagerons donc ce travail en deux parties.

La première traitera des aldéhydes proprement dits et des corps à fonction exclusivement aldéhydique.

La seconde comprendra les aldéhydes à fonction mixte.

PREMIÈRE PARTIE

Aldéhydes proprement dits.

Les aldéhydes proprement dits dérivent, ainsi que nous avons dit plus haut, des alcools primaires par soustraction de deux atomes d'hydrogène, ou des acides correspondants par soustraction d'un atome d'oxygène.

Les alcools primaires, ne renfermant qu'une seule fois le groupe CH^2OH, caractéristique de cette classe d'alcools, ne pourront fournir qu'un seul aldéhyde, tandis que les alcools polyatomiques, renfermant deux ou plusieurs fois ce groupe, pourront donner naissance, au moins d'après la théorie, à deux ou plusieurs aldéhydes, selon que l'oxydation aura porté sur deux ou plusieurs groupes alcooliques.

Nous ne considérerons dans cette première partie que les aldéhydes dérivant d'alcools polyatomiques dans lesquels toutes les fonctions alcooliques ont été transformées en fonction aldéhydique.

Ceux de ces alcools dans lesquels la transformation n'aura été que partielle donneront naissance à des aldéhydes à fonction mixte dont nous parlerons plus loin.

Voyons maintenant quelle est la constitution des aldéhydes et qu'elles sont les formules rationelles qu'on peut leur attribuer.

Considérons l'alcool éthylique, par exemple, qui est le

point de départ d'un des aldéhydes les mieux étudiés: cet alcool d'après son mode de production, ses propriétés, peut être représenté par la formule

$$C^2H^6O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OH \end{array}$$

Soumis à l'oxydation, cet alcool, dans une première phase, perd d'abord deux atomes d'hydrogène du groupe (CH^2 — OH) : c'est là le résultat de l'expérience.

Or, cette perte peut s'expliquer de deux manières différentes ; ou bien les deux atomes d'hydrogène unis directement au carbone sont enlevés tous deux, ou bien un seul de ces atomes avec celui uni à l'oxygène.

Dans ces deux hypothèses, la formule de l'aldéhyde C^2H^4O deviendrait :

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = \\ | \\ OH \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C - H \\ \| \\ O \end{array}$$

La formule I laisse voir que l'atome d'hydrogène subsistant serait uni, dans cette hypothèse, au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène, et que la molécule ne serait pas saturée.

D'après la seconde hypothèse, au contraire, la molécule serait saturée et l'hydrogène serait uni directement au carbone.

Or, si on traite de l'aldéhyde par du perchlorure de phosphore, celui-ci devra, dans le cas où la formule I serait exacte, enlever à l'aldéhyde un atome d'hydrogène, tandis

que d'après la formule II, il ne produira qu'une substitution pure et simple de deux atomes de chlore à un atome d'oxygène.

Or, l'expérience ayant confirmé cette dernière prévision, l'hypothèse de la molécule non saturée

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C= \\ | \\ OH \end{array}$$

devra être rejetée.

D'un autre côté, en considérant la production d'aldéhyde et prenant les acides comme point de départ, le résultat sera le même.

Considérons en effet un acide mono-atomique et monobasique correspondant à un alcool primaire, R — COOH, R étant un radical hydrocarboné quelconque mono-atomique:

On peut représenter cet acide par

$$CO'' \left\{ \begin{array}{l} R' \\ OH \end{array} \right.$$

Enlevons, par un moyen quelconque, un atome d'oxygène à cet acide, on se retrouve en présence des deux solutions suivantes :

$$\text{I. } C^{iv} \left\{ \begin{array}{l} R' \\ OH \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \text{II. } CO'' \left\{ \begin{array}{l} R' \\ H' \end{array} \right.$$

La première formule conduit encore à un composé non saturé, la seconde à un composé saturé, avec les mêmes rapports de liaison entre le carbone et l'hydrogène, que précédemment.

Or, nous savons que sous l'influence du perchlorure de phosphore les acides échangent leur hydroxyle (OH) contre

un atome de chlore pour donner naissance à des chlorures acides, dont la constitution sera par conséquent :

$$CO'' \left\{ \begin{matrix} R' \\ Cl' \end{matrix} \right.$$

Traitons ce chlorure acide par l'hydrogène naissant, il se produira une substitution atome à atome de l'hydrogène au chlore, avec formation d'aldéhyde et d'acide chlohydrique.

$$\underbrace{CO_{''} \left\{ \begin{matrix} R' \\ Cl' \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure acide.}} + H^2 = HCl + \underbrace{CO'' \left\{ \begin{matrix} R' \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Ce procédé a permis à M. Lippmann de préparer l'aldéhyde benzoïque en partant du chlorure de benzoyle.

Donc ici encore le résultat de l'expérience nous conduit à assigner à l'aldéhyde acétique la constitution :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C = O \\ | \\ H \end{matrix}$$

molécule saturée où le carbone est uni directement à l'hydrogène par une atomicité, à l'oxygène par les deux autres.

Les aldéhydes renferment donc le groupement $O = \overset{|}{C}{}^1 - H$, dérivé par oxydation du groupement $-CH^2OH$ alcoolique ou indirectement par réduction du groupement acide $-COOH$.

Le *groupe* $O = C^1 - H = CHO$ est *caractéristique des aldéhydes.*

Les formules rationnelles employées pour représenter les aldéhydes sont assez nombreuses : quelques auteurs

les considèrent comme des hydrures de radicaux acides, analogues aux chlorures de ces mêmes radicaux. Ainsi l'aldéhyde acétique C^2H^4O devient l'hydrure d'acétyle $C^2H^3O.H$

L'aldéhyde benzoïque C^7H^6O devient l'hydrure de benzoyle $C^7H^5O.H$ et ainsi de suite.

Cette dénomination, basée sur certaines réactions des aldéhydes telles que l'action de l'oxygène, de la potasse en fusion, etc., est employée encore fréquemment pour désigner les aldéhydes : nous les emploierons nous-même indistinctement.

D'autres auteurs considèrent les aldéhydes comme des hydrates de radicaux non saturés.

Ex : $\underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde acétique.}} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ hydrate de vinyle ou d'acétène.

Cette formule explique certaines réactions observées seulement avec l'aldéhyde acétique, telles que l'élimination des éléments de l'eau sous l'influence de certaines solutions salines.

$$\underbrace{2[C^2H^3 - OH]}_{\text{Aldéhyde acétique.}} = H^2O + \underbrace{(C^2H^3)^2O}_{\text{Oxyde de vinyle.}}$$

Enfin la manière de se comporter des aldéhydes vis-à-vis de certains agents tels que le perchlorure de phosphore, l'aniline, etc., a permis de les considérer comme des oxydes de radicaux diatomiques non isolés.

Ex : $(C^5H^{10})''O$ Oxyde d'amylidène.

$$\underbrace{C^7H^6O}_{\text{Ald. benzoïque.}} + PCl^5 = POCl^3 + \underbrace{C^7H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de benzylidène.}}$$

$$\underbrace{2(C^5H^{10})''O}_{\text{Ald. valérique ou oxyde d'amylidène.}} + \underbrace{2C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} = 2H^2O + \left.\begin{matrix} 2C^5H^{10''} \\ 2C^6H^5 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Toutes ces formules rationnelles n'ont qu'une valeur relative et ne servent qu'à représenter plus facilement les dédoublements que subissent ces corps dans diverses circonstances.

Connaissant les relations qui lient les aldéhydes aux alcools et aux acides, leur constitution, nous allons étudier successivement dans ce chapitre les propriétés des divers aldéhydes proprement dits, c'est-à-dire dérivés des alcools primaires, et à fonction exclusivement aldéhydique.

Nous aurons à considérer :

1er *ordre.* — Les aldéhydes dérivés des acides mono-atomiques et monobasiques.

2e *ordre.* — Les aldéhydes dérivés des acides diatomiques et bibasiques.

On ne connaît pas d'aldéhydes à fonction exclusivement aldéhydique dérivant d'alcools ou d'acides triatomiques ou d'une atomicité supérieure.

Ire CLASSE. — ALDÉHYDES PROPREMENT DITS.

Caractères généraux des aldéhydes. — Tous les aldéhydes proprement dits jouissent de propriétés communes, savoir :

1° Soumis à l'action des agents oxydants, ils fixent

autant de fois un atome d'oxygène qu'ils renferment de fonctions aldéhydiques, pour donner naissance aux acides correspondants.

Ex. : $\underbrace{CH^3CHO}_{\text{Ald. acétique.}} + O = \underbrace{CH^3 - COOH}_{\text{Acide acétique.}}$

$\underbrace{C^6H^5 - CHO}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + O = \underbrace{C^6H^5 - COOH}_{\text{Acide benzoïque.}}$

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - CHO \\ | \\ CH^2 - CHO \end{array}}_{\text{Aldéhyde succinique.}} + O^2 = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ | \\ CH^2 - COOH \end{array}}_{\text{Acide succinique.}}$$

Cette oxydation a lieu quelquefois par simple exposition à l'air, par exemple pour l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde benzoïque. Une solution ammoniacale de nitrate d'argent opère cette réaction très rapidement.

Les acétones dans les mêmes conditions se comportent différemment : l'acide nitrique, l'acide chromique et les autres oxydants ne produisent pas de fixation d'oxygène, mais dédoublent les acétones et donnent naissance à deux acides dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à celui de l'acétone.

Ex. : $\underbrace{CH^3 - CO - CH^3}_{\text{Acétone}} + O^3 = \underbrace{CH^3 - COOH}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}}$

$\underbrace{C^2H^5 - CO - C^3H^7}_{\text{Ethyl propylacétone.}} + O^3 = \underbrace{C^2H^5 - COOH}_{\text{Acide propionique.}} + \underbrace{C^3H^6O^2}_{\text{Acide propionique.}}$

Ce caractère différencie nettement les acétones des aldéhydes.

2° Sous l'influence de la potasse fondue ou de la chaux potassée, les aldéhydes donnent le sel de potassium de l'acide correspondant et dégagent de l'hydrogène.

Ex. : $C^2H^4O^2 + KHO = C^2H^3KO^2 + H^2$

Aldéhyde acétique. — Acétate de potassium.

$C^7H^6O^2 + KHO = C^7H^5KO^3 + H^2$

Aldéhyde salicylique. — Salicylate de potassium.

3° Soumis à l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium, mais en présence d'un acide, les aldéhydes régénèrent l'alcool correspondant.

Ex. : $C^3H^6O + H^2 = C^3H^8O$

Aldéhyde propionique. — Alcool propylique.

Si cet alcool n'est pas saturé, il fixe lui-même de l'hydrogène et donne l'alcool saturé de la série.

$C^3H^4O + H^2 = C^3H^6O$

Aldéhyde acrylique. — Alcool allylique.

$C^3H^6O + H^2 = C^3H^8O$

Alcool allylique. — Alcool propylique.

Les aldéhydes aromatiques cependant font exception. Ainsi, l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique,

double sa molécule et fixe deux atomes d'hydrogène pour donner l'hydrobenzoïne.

$$\underbrace{2C^7H^6O}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + H^2 = \underbrace{C^{14}H^{14}O^2}_{\text{Hydro-benzoïne.}} = C(C^6H^5)^2OH - CHOH$$

Les acétones se comportent d'une façon analogue : une partie de l'acétone fixe deux atomes d'hydrogène pour régénérer l'alcool secondaire correspondant, tandis qu'une autre partie de l'acétone double sa molécule avant de s'hydrogéner et donne naissance à un alcool diatomique tertiaire.

$$\text{Ex. : } \underbrace{CH^3 - CO - CH^3}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{CH^3 - CHOH - CH^3}_{\text{Alcool isopropylique.}}.$$

$$\underbrace{2C^3H^6O}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{C^6H^{14}O^2}_{\text{Pinakone.}} = \begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup CH^3 \\ & COH - COH & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

4° Les aldéhydes s'unissent tous aux bisulfites alcalins pour donner des composés cristallins solubles dans l'eau, peu solubles dans les solutions concentrées des bisulfites.

Ces combinaisons sont détruites par les acides et les alcalis avec mise en liberté d'aldéhyde.

$$\underbrace{C^7H^6O}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + \underbrace{SO^3NaH}_{\text{Bisulfite de sodium.}} = H^2O + \underbrace{So^3Na(C^7H^5)}_{\text{Sulfite de benzoyl sodium.}}.$$

Cette propriété permet de séparer et de purifier facilement les aldéhydes.

Cette propriété, générale à tous les aldéhydes, n'est partagée que par les acétones renfermant un groupe méthylique ; pour les autres, la combinaison est plus difficile.

5° Les aldéhydes se combinent avec l'aniline : il se produit des composés isomères des diamines dérivées des glycols (Schiff).

$$\underbrace{2C^5H^{10}O}_{\text{Aldéhyde valérique.}} + 2C^6H^7Az = 2H^2O + \left.\begin{matrix} 2C^6H^5 \\ 2C^5H^{10} \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Les acétones ne jouissent pas de cette propriété.

6° Les aldéhydes, traités par le perchlorure de phosphore, perdent leur oxygène qui est remplacé par deux atomes de chlore.

Il se forme un composé chloré isomère des éthers chlorhydriques, des glycols et des éthers chlorhydriques chlorés des alcools monoatomiques.

$$\text{Ex : } \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde acétique.}} + PCl^5 = POCl^3 + \underbrace{C^2H^4Cl^2}_{\text{Chlorure d'éthylidène.}}$$

7° Enfin, l'ammoniaque s'unit aux aldéhydes pour former des composés produits par l'union directe d'une molécule d'ammoniaque et d'une molécule d'aldéhyde.

$$\text{Ex : } \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde acétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2H^4OAzH^3}_{\text{Aldéhyde ammoniaque.}}$$

Ces composés ammoniacaux, très importants d'ailleurs, possèdent des propriétés variables avec la nature des aldéhydes qui leur ont donné naissance.

Nous en parlerons avec plus de détails, à propos de l'étude particulière des aldéhydes de chaque famille.

Outre ces propriétés caractéristiques, communes à tous les aldéhydes, il en existé d'autres, telles que l'action de la potasse, des métalloïdes halogènes, des acides, etc., aussi importantes, mais qui ne sont pas aussi générales.

Nous y reviendrons à propos de chacun de ces corps.

8° *Action des acides.* — Les aldéhydes s'unissent aux acides pour donner naissance à des corps que M. Berthelot range en trois catégories :

1° L'aldéhyde et l'acide s'unissent à équivalents égaux avec séparation des éléments de l'eau, et forment un composé stable qui ne se scinde pas sous l'influence des agents d'hydratation.

Tel est l'acide cinnamique obtenu par M. Bertagnini dans la réaction du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde :

$$C^2H^4O + C^7H^5OCl = HCl + C^9H^8O^2$$

$$\text{ou : } C^2H^4O + C^7H^6O^2 = H^2O + C^9H^8O^2$$

Tel est encore l'aldéhyde sulfuré qui se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhyde :

$$C^2H^4O + H^2S = C^2H^4S + H^2O$$

2° Les rapports sont les mêmes, mais l'acide résultant renferme la totalité des éléments de l'acide et de l'aldéhyde.

Ex. : l'acide lactique $C^3H^6O^3$ formé par l'union indirecte de l'acide formique avec l'aldéhyde

$$C^2H^4O + CH^2O^2 = C^3H^6O^3$$

union qui s'opère en traitant l'aldéhyde par l'acide cyanhydrique et le produit de l'action par l'acide nitreux.

3° L'union a lieu entre une molécule d'acide et deux molécules d'acide avec élimination d'une molécule d'eau.

$$2C^2H^4O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O = \underbrace{C^6H^{10}O^4}_{\text{Aldéhyde diacétique.}} = \underbrace{CH^3 - CH\begin{matrix} / O - C^2H^3O \\ \backslash O - C^2H^3O \end{matrix}}_{\text{Ether acétoéthylidénique.}}$$

Cette réaction est plus rapide en employant l'anhydride, ou en traitant par un sel d'argent le chlorure d'éthylidène.

Modes de formation des aldéhydes.

Quelques aldéhydes existent à l'état de liberté dans la nature : l'essence de cumin renferme de l'aldéhyde cuminique, les essences de cannelle, de cassias, de l'aldéhyde cinnamique, l'aldéhyde benzoïque préexiste dans les feuilles de laurier-cerise, de *prunus padus* et de l'*amygdalus persica*; il prend naissance encore par le dédoublement de l'amygdaline sous l'influence d'un ferment soluble particulier, l'émulsine, en présence de l'eau.

Certaines matières albuminoïdes, la gélatine, donnent par oxydation des aldéhydes acétique, propionique, benzoïque. La distillation sèche de quelques corps en produit aussi : c'est ainsi que l'huile de ricin fournit de l'aldéhyde œnanthylique, l'acide lactique de l'aldéhyde acétique, la glycérine de l'aldéhyde acrylique.

Les procédés généraux de préparation des aldéhydes sont les suivants :

1° Oxydation des alcools primaires, soit directement par l'oxygène de l'air en présence de la mousse de platine, soit au moyen du mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, ou de bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

$$\text{Ex}: \underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool éthylique.}} + O = H^2O + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Acétaldéhyde.}}$$

Cette oxydation peut être produite par le chlore et le brome, mais il se produit, outre l'aldéhyde, des composés dont la nature varie avec les conditions de l'expérience, et, en particulier, des produits chlorés, bromés de substitution des aldéhydes, produits dont il sera question plus loin.

2° Les aldéhydes se retirent des acides correspondants par un procédé général qui ne laisse aucun doute sur leur constitution.

M. Williamson (1), dans l'Introduction de sa théorie sur l'éthérification, a aussi expliqué la formation des acétones par distillation sèche des sels de calcium d'acides gras, et a démontré qu'en distillant un mélange de plusieurs sels de calcium d'acides gras, on devait obtenir des acétones mixtes, et que si l'un de sels est un formiate on obtenait non plus l'acétone, mais l'aldéhyde.

C'est ce que Piria a démontré expérimentalement en 1856, en préparant l'aldéhyde benzoïque par distillation sèche de poids moléculaires égaux de formiate et de benzoate de calcium ; et plus tard Limpricht obtint de la même

(1) Williamson. Ann. d. chem. un pharmac., 81, p. 87.

manière l'aldéhyde acétique, en distillant un mélange de formiate et d'acétate de calcium. Ce procédé de préparation est général, et permet d'obtenir les aldéhydes dont les alcools sont inconnus. On y attaché le nom de Piria, qui l'a appliqué le premier.

$$\text{Ex : } \underbrace{[C^7H^5O^2]^2Ca}_{\text{Benzoate de calcium.}} + \underbrace{(CHO^2)^2Ca}_{\text{Formiate de calcium.}} = 2CO^3Ca + \underbrace{2C^7H^6O}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}}$$

$$\underbrace{(C^5H^9O^2)^2Ca}_{\text{Valérate de calcium.}} + (CHO^2)^2Ca = 2CO^3Ca + \underbrace{2C^5H^{10}O}_{\text{Aldéhyde valérique.}}$$

Ces deux procédés peuvent servir à préparer tous les aldéhydes ; il en est quelques autres applicables dans certains cas et à certains corps seulement : je citerai par exemple l'aldéhyde benzoïque obtenu par Kolbe en 1856, en réduisant par l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique le cyanure de benzoyle,

$$\underbrace{C^7H^5OCAz}_{\text{Cyanure de benzoyle.}} + Zn + 2HCl = ZnCl^2 + \underbrace{CAzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2C^7H^6O}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}}$$

ou par l'action de l'hydrure de cuivre sur le chlorure de benzoyle, procédé dû à Chiozza.

$$2C^7H^5OCl + Cu^2H^2 = Cu^2Cl^2 + C^7H^6O$$

Connaissant les principales propriétés et les modes de production généraux des aldéhydes, nous allons entrer dans l'étude de chaque ordre en particulier.

PREMIER ORDRE. — Aldéhydes dérivés des acides monoatomiques et monobasiques.

Les aldéhydes dérivés des acides mono-atomiques et monobasiques sont de beaucoup les plus nombreux et les mieux étudiés.

Ils peuvent se diviser eux-mêmes, suivant la série à laquelle appartient l'acide, en plusieurs familles :

1re Famille : Aldéhydes correspondant aux acides gras et répondant à la formule $C^nH^{2n}O$;

2e Famille : Aldéhydes correspondant à la série acrylique et répondant à la formule $C^nH^{2n-2}O$;

3e Famille : Aldéhydes correspondant à la série benzoïque et répondant à la formule $C^nH^{2n-8}O$;

4e Famille : Aldéhydes correspondant à la série cinnamique et répondant à la formule $C^nH^{2n-10}O$;

5e Famille : Aldéhydes correspondant à la série isonaphtoïque et répondant à la formule $C^nH^{2n-14}O$.

PREMIÈRE FAMILLE. — *Aldéhydes correspondant à la formule* $C^nH^{2n}O$.

On connaît les aldéhydes suivants faisant partie de cette famille :

	POINT D'ÉBULLITION.	
1° Aldéhyde formique :		
$CH^2O = H\text{-}CHO$	?	Hofmann, 1867.
2° Aldéhyde acétique :		
$C^2H^4O = CH^3\text{-}CHO$	+ 21°	Dœbereiner, 1821. Liebig, 1835.

3° Aldéhyde propionique :

$C^3H^6O = C^2H^5 \text{-} CHO$	$+ 46°$	Rossi, Pierre et Puchet, 1870

4° Aldéhyde butyrique normal :

$C^4H^8O = C^3H^7 \text{-} CHO$	$+ 74°$	Chancel, 1845.

5° Aldéhyde isobutyrique :

$C^4H^8O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH\text{-}CHO$	$+ 62°$	Buttlerow, 1866.

6° Aldéhyde valérique normal :

$C^5H^{10}O = C^4H^9\text{-}CHO$	$+ 102°$	?

7° Aldéhyde valérique non normal :

$C^5H^{10}O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH \text{-} CH^2\text{-}CHO$	$+ 98°$	Dumas et Stas, 1840.

8° Aldéhyde caprique non normal :

$C^6H^{12}O$	$+ 122°$	Brazier et Gozlet, 1850.

9° Aldéhyde Œnanthylique non normal :

$C^7H^{14}O$	$+ 152°$	Bussy et Lecanu, 1845

10° Aldéhyde caprylique :

$C^8H^{16}O$	$+ 171°$	Limpricht, 1855.

11° Aldéhyde palmitique :

$C^{16}H^{32}O$	fond à 46-47°	?

De tous ces aldéhydes, nous ne nous occuperons que de l'aldéhyde acétique, le plus important et le mieux étudié. Il pourra servir de type pour tous les aldéhydes, aussi bien pour ceux correspondant aux acides gras monoatomiques que pour les autres acides mono-atomiques et monobasiques.

Cependant l'aldéhyde formique mérite une mention spéciale à cause de ses propriétés physiques.

Aldéhyde formique $CH^2O = H - CHO$. — Cet aldéhyde se prépare en faisant passer des vapeurs d'alcool méthylique mélangées à l'air sur une spirale de platine chauffée au rouge. Il se produit encore par la distilla-

tion sèche de l'acide glycolique, du glycolate et du formiate de calcium, ou par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure de méthylène. On le recueille dans l'éther. Il ne paraît exister à l'état gazeux qu'à une température très élevée, et sa densité de vapeur correspond alors à la molécule CH^2O. A la température ordinaire, plusieurs molécules, trois probablement, se condensent pour donner une masse mal cristallisée qu'on a appelée l'oxyméthylène $C^3H^6O^3$, qui se sublime au-dessous de 100°, fond à 152°, et se réduit en vapeurs à une température supérieure.

L'aldéhyde formique se comporte vis-à-vis des agents chimiques comme son homologue l'aldéhyde acétique, dont nous allons nous occuper.

Aldéhyde acétique $C^2H^4O = CH^3 - CHO$. — L'aldéhyde acétique, ainsi qu'il a été dit, a été découvert par Dœbereiner en 1821 ; mais c'est Liebig qui en 1835 le purifia et en fit l'analyse. L'acétaldéhyde se produit chaque fois que l'alcool éthylique subit une oxydation, soit au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, de l'acide azotique, du chlorure de platine, soit directement au contact de l'oxygène de l'air, en présence de mousse de platine, ou par le passage de vapeurs d'alcool mélangées d'air dans un tube chauffé, ce qui explique qu'on en trouve partout où l'alcool se trouve en contact avec l'air : le vin, le cidre, les vinasses de betterave et les têtes provenant de la rectification de l'alcool. On en obtient encore en soumettant à l'électrolyse de l'alcool additionné d'un peu d'acide sulfurique ou de potasse. Ces nombreux modes de production de l'aldéhyde démontrent nettement les rapports qu'il a avec l'alcool. On ne connaît qu'un seul moyen de l'obtenir en partant de

l'acide acétique : par distillation de l'acétate de chaux avec le formiate de chaux.

$$\underbrace{(CH^3\text{-}COO)^2Ca}_{\text{Acét. de chaux.}} + \underbrace{(H\text{-}COO)^2Ca}_{\text{Form. de chaux.}} = 2(CH^3CHO) + CO^3Ca$$

Les relations qui existent entre l'aldéhyde et l'acide lactique sont connues depuis longtemps. Les lactates, soumis à la distillation sèche en presence d'une base faible (1) ou distillés avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique (2), fournissent de l'aldéhyde; de même une solution aqueuse saturée de lactate de soude soumise à l'électrolyse dégage au pôle positif de l'aldéhyde et de l'acide carbonique. On obtient encore de l'aldéhyde par oxydation des éthers de l'alcool, ou de l'éthylamine (Castarjan)

$$C^2H^7Az + O = C^2H^4O + AzH^3$$

par déshydratation du glycol au moyen du chlorure de zinc (Würtz); par la distillation sèche du bois, du sucre; par l'oxydation de l'albumine, de la caséine, de la fibrine. Enfin le bromure d'éthylène, chauffé avec de l'eau à 150 ou 160°, donne de l'aldéhyde (3).

Préparation.— La synthèse de l'aldéhyde acétique a été faite par M. Berthelot, en chauffant à 120° de l'éthylène pur avec une solution concentrée d'acide chromique en tube scellé.

Procédé Liebig.— On distille, dans une cornue assez

(1) Engelhard. Ann. d. chem. u. pharm., 70, p 240.
(2) Staedeler. Id., 69, p. 333.
(3) Carius. Id., 131, p. 172.

spacieuse, 2 p. d'alcool, 2 p. d'eau, 3 p. de bioxyde de manganèse et 3 p. d'acide sulfurique.

Quand on a recueilli dans le récipient entouré de glace environ trois parties de liquide on arrête l'opération et on rectifie le produit sur du chlorure de calcium en rejetant ce qui passe au-dessus de 60°; le liquide ainsi recueilli est mélangé à deux fois son volume d'éther et saturé de gaz ammoniac sec. Il se produit des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque qu'on recueille et qu'on traite par une partie et demie d'eau et une partie et demie d'acide sulfurique étendu de 3 p. d'eau; on distille et on rectifie le produit sur du chlorure de calcium en ne recueillant que ce qui passe au-dessous de 30°.

W. et R. Rogers préparent l'aldéhyde en oxydant l'alcool additionné de brichromate de potasse en poudre par de l'acide sulfurique qu'ils y introduisent goutte à goutte.

Le procédé de Staedeler repose sur le même principe. L'aldéhyde ainsi obtenu et purifié est un liquide incolore mobile, son poids spécifique à 0° est 0, 8009 (Kopp), 0, 807 (Wurtz).

Son point d'ébullition à 760 mm. est 20° 8 (Kopp) et 22° à 758 mm. 2 (J. Pierre). Sa densité de vapeur 1,532 est normale ; il possède une odeur éthérée pénétrante, il brûle avec une flamme pâle, il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlorure de calcium le sépare de sa solution aqueuse sous forme d'une couche surnageante ; la présence de l'eau ou de l'alcool élève son point d'ébullition.

Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode.

L'aldéhyde subit avec facilité un certain nombre de

transformations moléculaires sous l'influence de faibles quantités de certains corps.

Le paraldéhyde, autrefois appelé *élaldéhyde* $C^6H^{12}O^3$, s'obtient en soumettant l'aldéhyde à des traces de chlore, de chlorure de carbonyle, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfureux, de chlorure de zinc, d'acide sulfurique, nitrique, nitreux, à la température ordinaire.

Le paraldéhyde se présente sous forme d'une masse solide fusible à 10° 5, se solidifiant au-dessous de 10°, bouillant à 124° et d'une densité à 15° de 0,998. La présence de l'eau ou d'aldéhyde abaisse son point d'ébullition. Sa densité de vapeur correspond à 3 (C^2H^4O), il possède les propriétés génerales de l'aldéhyde.

Le métaldéhyde se produit en petite quantité en même temps que le précédent quand on opère au-dessous de 0° ou même à la température ordinaire avec le chlorure de zinc et le chlorure de calcium ; il se présente en fines aiguilles blanches insolubles dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il se sublime sans fondre vers 100°, il distille vers 112° en se décomposant en partie et régénère l'aldéhyde quand on le chauffe en tube scellé à 115°.

Il donne avec le perchlorure de phosphore et l'anhydride phosphorique les mêmes produits que l'aldéhyde.

Le chlorure de zinc, l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, le formiate, l'acétate de soude ou le sel de Seignette en dissolution réagissent sur l'aldéhyde, en doublent la molécule avec élimination d'eau et production de crotonaldéhyde $2C^2H^4O - H^2O = C^4H^6O$.

M. Würtz a obtenu le même résultat par l'action du chlorure de zinc sur le glycol. On peut aussi considérer comme un anhydride d'un aldéhyde polymère, la matière

résineuse qui se forme lorsqu'on soumet à l'ébullition de l'aldéhyde en présence d'une lessive de potasse ; cette résine est d'un brun rouge devenant noire et cassante par une ébullition prolongée.

Elle est soluble dans l'alcool et la potasse aqueuse, ses solutions alcooliques sont précipitées par l'eau et le précipité se redissout légèrement dans l'eau avec une coloration brune.

Les solutions alcooliques de cette matière résineuse précipitées par l'acide sulfurique étendu, donnent un produit insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Propriétés chimiques. — L'aldéhyde chauffé à 160° se décompose en eau, alcool, acide acétique et produits résineux. Maintenu au rouge sombre, il donne de l'oxyde de carbone et du formène ; au rouge vif, il se transforme en eau et acétylène. L'acide iodhydrique à 280° le transforme en eau et hydrure d'éthyle.

L'aldéhyde soumis à l'action de l'hydrogène naissant régénère l'alcool. M. Wurtz a démontré que l'hydrogène dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique n'était pas fixé par l'aldéhyde, qu'il fallait employer l'amalgame de sodium.

M. Lorin a opéré la réduction de l'aldéhydammoniaque en solution ammoniacale par le zinc sous légère pression vers 30 à 40°.

Action de l'oxygène. — L'oxydation de l'aldéhyde est facile à obtenir à l'air seul, ou avec la mousse de platine, ou en présence des alcalis. L'action de la potasse fournit, outre les matières résineuses déjà mentionnées, du formiate et de l'acétate de potasse ; les alcalis oxydent à haute tem-

pérature l'aldéhyde et le transforment en acétate avec dégagement d'hydrogène

$$C^2H^4O + KHO = C^2H^3KO^2 + H^2$$

L'expérience s'effectue facilement en faisant passer l'aldéhyde en vapeur dans un tube chauffé contenant de la chaux sodée (MM. Dumas et Stas).

Les acides chromique et azotique, même étendus, l'oxydent facilement ; une solution d'aldéhyde chauffée en présence d'oxyde d'argent ou de nitrate d'argent ammoniacal réduit l'argent à l'état métallique, et ce métal se dépose sous forme de miroir sur les parois du vase ; on retrouve dans la liqueur de l'acétate d'argent. Cette réaction est très sensible et permet de déceler des traces d'aldéhyde ou d'azotate d'argent.

Action de l'hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré transforme l'aldéhyde en sulfaldéhyde C^2H^4S. Weidenbusch (1) a obtenu ce corps en dirigeant dans l'aldéhyde un courant d'hydrogène sulfuré ; il se sépare une huile dense (densité = 1,134) d'une odeur sulfurée repoussante, qui commence à bouillir vers 180° en perdant de l'hydrogène sulfuré; il lui attribue la formule 6 $(C^2H^4S) + H^2S$.

Cette huile sulfurée est transformée par l'ammoniaque en thialdine. (V. plus loin.)

Pinner (2) dans les mêmes conditions a obtenu une huile dont la composition est représentée par $(C^2H^4O . C^2H^4S)$ qui se solidifie à — 8° fond à — 2° et bout à + 35° en se décom-

(1) Weindenbusch. Ann. chem. u. pharm., 66, p. 152.
(2) Pinner. Deutsch. chem. Gesellsch. 1871, p. 256.

posant. Ces deux corps traités par les acides se décomposent avec dégagement d'hydrogène sulfuré et mise en liberté de sulfaldéhyde.

Celui-ci cristallisé dans l'alcool ou l'éther se présente sous forme d'aiguilles blanches, brillantes, d'une odeur alliacée très forte, neutre au papier et sublimable à 45°. Il est peu soluble dans l'eau, se dissout dans l'acide sulfurique, d'où il est reprécipité par l'eau.

La potasse ne l'attaque pas, l'acide azotique le décompose avec effervescence.

En mélangeant des solutions alcooliques de sulfaldéhyde et de nitrate d'argent on obtient un précipité qui redissous dans l'alcool faible cristallise en aiguilles brillantes. Ce composé, chauffé avec de l'eau, se décompose en sulfure d'argent et sulfaldéhyde.

Action de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique produit sur l'aldéhyde des effets qui varient avec les conditions de l'expérience. En chauffant avec de l'acide chlorhydrique aqueux on obtient le crotonaldéhyde et de l'aldéhyde butyrique monochloré (1).

$$2(CH^3 - COH) = \underbrace{CH^3CH = CH - CHO}_{\text{Crotonaldéhyde.}} + H^2O$$

$$2(CH^3 - COH) + HCl = \underbrace{C^4H^7ClO}_{\text{Aldéhyde butyriq. monochloré.}} + H^2O$$

Abandonné longtemps avec l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde se transforme avec polymérisation et fournit l'*aldol* qui est l'aldéhyde de l'acide β-oxybutyrique

$$C^4H^8O^2 = CH^3 - CH(OH) - CH^2 - CHO$$

(1) Kekulé. Deutsch chem. Gesellsch., 1869, p. 365.

En faisant arriver de l'acide chlorhydrique gazeux dans de l'aldéhyde bien refroidi. il se produit avec élimination d'eau une combinaison d'aldéhyde et de chlorure d'éthylidène ou oxychlorure d'éthylidène

$$(C^2H^4O + C^2H^4Cl^2) = \begin{matrix} CH^3 - CHCl \\ CH^3 - CHCl \end{matrix} \Big> O$$

isomère de l'éther éthylique chloré (1) bouillant de 110 à 117°.

L'acide iodhydrique paraît donner des produits analogues, mais beaucoup plus instables; à haute température on a vu qu'on obtenait du formène et de l'acétène (M. Berthelot).

Le gaz chlorhydrique dirigé dans une solution d'aldéhyde dans l'alcool absolu a donné à MM. Wurtz et Frappoli (2) un composé qu'on considère comme une combinaison de

$$(C^2H^5Cl + C^2H^4O) = CH^3 - CHCl(OC^2H^5)$$

ou oxéthylchloréthylidène, lequel traité par l'éthylate de sodium se transforme en acétal.

$$CH^3 - CHCl(OC^2H^5) + C^2H^5NaO = CH^3 - CH \Big< \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + NaCl$$

L'aldéhyde est transformé directement en acétal sous l'influence du zinc-éthyle et de l'eau.

$$2C^2H^4O + 2Hn(C^2H^5)^2 + H^2O = C^6H^{14}O^2 + C^2H^6 + 2HnO$$

Inversement l'acétal est transformé par l'acide acétique en éther acétique et aldéhyde (3).

(1) Lieben. Compt. rend., t. XLVI, p. 662.
(2) Wurtz et Frappoli. Compt. rend., t. XLVI, p. 662.
(3) Hofacker et Beilstein. Compt. r., t. XLVIII, p. 1121.

Action du chlore. — En faisant agir du chlore sur l'aldéhyde on obtient des résultats variables selon la durée et les circonstances de l'opération. M. Wurtz (1) en introduisant de l'aldéhyde dans un grand ballon rempli de chlore a constaté la production de chlorure d'acétyle et d'une combinaison ($C^2H^4O + C^2H^3OCl$) que Maxwell Simpson a obtenue directement en chauffant longtemps à 100° un mélange de ces deux corps.

Kränner et Pinner(2) en dirigeant un courant de chlore dans de l'aldéhyde obtinrent du crotonchloral sans observer la production de chlorure d'acétyle. Ils contestèrent sa production en admettant la formation d'un corps produit par l'union d'une molécule d'aldéhyde et d'une molécule d'aldéhyde monochloré ($CH^2Cl — CHO + CH^3 — CHO$).

Or l'acide chlorhydrique a la propriété de transformer l'aldéhyde en crotonaldéhyde avec élimination d'eau. Mais pour que par action du chlore sec sur l'aldéhyde sec il se produise de l'acide chlorhydrique, il faut admettre la formation d'un produit chloré de substitution qui serait évidemment CH^3-CClO du chlorure d'acétyle, lequel en présence de l'eau mise en liberté donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique.

La série des réactions qui prennent naissance dans ce cas serait donc :

$$\underbrace{CH^3\text{-}COH}_{\text{Aldéhyde.}} + Cl^2 = HCl + \underbrace{CH^3\text{-}COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}$$

$$2(CH^3\text{-}COH) = \underbrace{CH^3\text{-}CH = CH\text{-}COH}_{\text{Crotonaldéhyde.}} + H^2O$$

(1) Wurtz. Annales de chimie et de physique (3), 54, p. 104.

(2) Kranner et Pinner D. chem. Gesellsch., 1869, p. 384.

$$CH^3\text{-}CH = CH\text{-}COH + Cl^6 = 3\,HCl + \underbrace{CCl^3\text{-}CH = CH\text{-}CHO}_{\text{Croton-chloral.}}$$

$$\underbrace{CH^3\text{-}COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + H^2O = HCl + \underbrace{CH^3\text{-}COOH}_{\text{Acide acétique.}}$$

En effet ce qui le prouve c'est que si le chlore agit sur l'aldéhyde sec, en présence d'un corps tel que le carbonate de chaux capable d'absorber l'acide chlorhydrique produit dans la première action, le condensation n'a pas lieu et au lieu d'obtenir du croton-chloral on obtient du chloral.

Les perchlorures de phosphore et d'étain agissant sur l'aldéhyde le transforment en un chlorure $C^2H^4Cl^2$ qui est isomère avec la liqueur des Hollandais ; ce chlorure est le chlorure d'éthylidène

$$CH^3\text{ - }CHO + PCl^5 = POCl^3 + CH^3\text{ - }CCl^2H$$

Le bromure de phosphore dans les mêmes conditions donne le bromure d'éthylidène qui est moins stable que le précédent.

L'aldéhyde sous l'influence du chlore donne naissance, comme nous venons de le voir et suivant les conditions de l'expérience, soit à du croton-chloral, soit à du chloral; nous avons vu aussi que la formation du croton-chloral était accompagnée de la formation de chlorure d'acétyle. Outre ces composés il en existe d'autres et la théorie permet d'en prévoir un plus grand nombre, qui résultent de la substitution du chlore à l'hydrogène de l'aldéhyde, substitution qui porterait soit sur l'hydrogène du groupe méthyl, soit

sur le groupe CHO, ou enfin sur les deux à la fois; de là une série de composés chlorés de substitution isomère dont quelques-uns seulement sont connus.

Ainsi nous pourrons avoir :

1° Deux composés monochlorés de substitution ; le premier sera le chlorure d'acétyle, le second l'aldéhyde monochloré ;

$\underbrace{CH^3 - COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}$ $\underbrace{CH^2Cl\text{-}CHO.}_{\text{Aldéhyde monochloré.}}$

2° Pour le composé dichloré de substitution, il existera deux isomères encore qui seront :

$\underbrace{CH^2Cl - COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle monochloré.}}$ $\underbrace{CHCl^2 - CHO.}_{\text{Aldéhyde dichloré.}}$

3° Les composés de substitution trichlorés seront aussi au nombre de deux, savoir :

$\underbrace{CHCl^2 - COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle bichloré.}}$ $\underbrace{CCl^3 - CHO.}_{\text{Chloral.}}$

4° Un seul composé tétrachloré de substitution est possible, c'est

$\underbrace{CCl^3 - COCl.}_{\text{Chlorure de trichloracétyle.}}$

Nous pourrons donc établir deux classes parmi ces isomères :

La première classe comprendra les composés chlorés de

substitution renfermant le groupe CO-Cl et qu'on peut rattacher au premier terme de ce groupe le chlorure d'acétyle.

Nous nous occuperons plus particulièrement du second groupe de ces composés, qui seuls sont de vrais aldéhydes et renferment le groupe CHO.

Aldéhyde monochloré. $C^2H^3ClO = CH^2Cl - CHO$. — Ce composé s'obtient en faisant agir sur du chlorure de vinyle de l'acide hypochloreux, en présence d'un excès d'oxyde de mercure $CH^2\text{-}CHCl + ClOH = HCl + CH^2Cl\text{-}CHO$. C'est un corps indistillable très altérable, se transformant rapidement à l'air en acide monochloracétique ; il s'unit au bisulfite de soude.

L'iodure de potassium le transforme en aldéhyde iodé qui se décompose spontanément en iode, aldéhyde et paraldéhyde.

Le cyanure de potassium transforme l'aldehyde monochloré en aldéhyde cyané, composé huileux, très peu stable, que l'acide azotique transforme en acide cyanacétique.

Aldéhyde dichloré. $CHCl^2\text{-}CHO$. — Il s'obtient par la distillation de l'acétal dichloré avec de l'acide sulfurique concentré. C'est un liquide incolore bouillant à 88° ou 90°, insoluble dans l'eau, il se polymère facilement en se solidifiant et s'oxyde en donnant de l'acide dichloracétique.

Aldéhyde trichloré (chloral). $CCl^3\text{-}CHO$. — Ce produit prend naissance par l'action du chlore sur l'aldéhyde, surtout en présence d'un corps susceptible de neutraliser l'acide chlorhydrique qui prend naissance, ainsi que nous l'avons vu.

C'est Liebig (1) qui le découvrit en 1832 dans les produits de l'action du chlore sur l'alcool ; il prend encore naissance dans l'action du chlore naissant sur l'amidon, le glucose et le sucre de canne.

Préparation. — On sature de chlore sec de l'alcool absolu, convenablement refroidi et, après quelques heures de contact, on distille, on rectifie le produit cristallisé ainsi obtenu par distillation sur de l'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi un liquide incolore d'une odeur pénétrante, bouillant à 94°4, d'une densité de 1,502.

MM. Vogt et Wurtz (2) ont obtenu le chloral par l'action successive d'acide chlorhydrique et de chlore sur l'aldéhyde, et d'autre part par l'action du chlore sur l'aldéhyde, en présence de l'eau.

Ces deux réactions peuvent se formuler :

$$1^\circ \ CH^3 - COH + HCl = CH^3 - CH(OH)Cl$$
$$CH^3 - CH(OH)Cl + Cl^6 = 4HCl + CCl^3\text{-}CHO.$$
$$2^\circ \ CH^3 - COH + H^2O = CH^3 - CH(OH)^2.$$
$$CH^3 - CH(OH)^2 + Cl^6 = 3HCl + H^2O + CCl^3\text{-}CHO.$$

Abandonné à lui-même, le chloral se transforme en une combinaison polymère solide, qui le régénère sous l'influence de la chaleur ; il se combine avec l'acide cyanhydrique pour donner naissance au composé:

$$CCl^3\text{-}CH \begin{matrix} / CH \\ \backslash CAz \end{matrix}$$

prismes fusibles à 60 ou 61°, avec le chlorure d'acétyle ; avec l'anhydride acétique il se combine enfin aux bisulfites alcalins comme tous les aldéhydes.

(1) Liebig, Ann. chem. u. pharm., I, p. 189.
(2) Vogt et Wurtz, compt rend., 74, 777.

Par oxydation il fournit de l'acide acétique trichloré :

$$CCl^3 - CHO + O = CCl^3 - COOH.$$

Les alcalis en solution aqueuse le décomposent à chaud et lentement à froid en chloroforme et en formiate alcalin :

$$CCl^3 - CHO + KHO = CHCl^3 + H - COOK.$$

Le chloral possède la propriété de s'unir à l'eau pour former un hydrate qui prend naissance par union directe du chloral et de l'eau ; cet hydrate a pour formule :

$$C^2Cl^3HO + H^2O = CCl^3\text{-}CH \begin{matrix} / OH \\ \backslash OH \end{matrix}$$

Ce sont des cristaux monocliniques, incolores, fusibles à 57°, très solubles dans l'eau. Il distille en se décomposant même dans le vide à 78° en chloral et en eau.

Le chloral forme avec l'alcool un composé analogue, l'alcoolate de chloral :

$$C^2HCl^3O + C^2H^6O = CCl^3 - CH \begin{matrix} / OC^2H^5 \\ \backslash OH \end{matrix}$$

Ce produit prend naissance par dissolution simple du chloral dans l'alcool, cristaux incolores, fusibles à 56°, bouillant à 114-115°.

Le chloral forme avec l'ammoniaque un composé analogue à l'aldéhyde-ammoniaque, cristallisé, répondant à la formule $C^2HCl^3O + AzH^3$.

Il s'unit à l'hydrogène sulfuré pour donner un composé cristallisé, fusible à 77°, bouillant à 123°, répondant à la formule

$$C^2HCl^3O + H^2S.$$

Il s'unit encore à l'acide cyanhydrique pour donner un composé qui n'est autre que le nitrile trichlorolactique, qui sous l'influence de l'acide chlorhydrique, fixe les éléments de l'eau et régénère l'acide trichlorolactique :

$$\underbrace{CCl^3-CH\begin{matrix}/OH\\ \backslash CAz\end{matrix}}_{\text{Nitrile trichlorolactique.}} + HCl + 2H^2O = AzH^4Cl + \underbrace{CCl^3-CH\begin{matrix}/OH\\ \backslash COOH\end{matrix}}_{\text{Acide trichlorolactique.}}$$

Enfin le chloral possède des propriétés anesthésiques qui ont fait employer son hydrate en médecine.

Action du brome. — *Aldéhyde dibromé.* $CHBr^2$-CHO. — Ce composé s'obtient en mélangeant avec précaution une solution refroidie d'aldéhyde ou de paraldéhyde, dans l'éther acétique, avec la quantité calculée de brome ; c'est un liquide incolore, bouillant vers 140°, très caustique.

Il se polymère facilement et forme avec l'eau un hydrate cristallisé.

Aldéhyde tribromé (Bromal). CBr^3-CHO. — Il s'obtient comme le composé chloré correspondant par l'action des vapeurs de brome sur l'alcool; c'est un liquide incolore, bouillant à 172° et possédant les propriétés générales du chloral.

Action de l'ammoniaque. — La combinaison molécule à molécule de l'aldéhyde avec l'ammoniaque a été découverte par Dœbereiner et étudiée par Liebig.

On l'obtient en saturant de gaz ammoniac la solution éthérée d'aldéhyde; on obtient ainsi un précipité cristallin

blanc. On peut avoir de gros cristaux en ajoutant à une solution alcoolique concentrée de ce produit de l'éther et en abandonnant le mélange pendant quelque temps. Ce sont des rhomboèdres de 85°16' incolores, transparents, brillants et fortement réfringents, fusibles à 75-80°, distillant à 100° sans altération et facilement inflammables ; ils se décomposent partiellement vers 180°.

Ils possèdent une odeur ammoniacale et térébenthinée particulière, ils sont solubles en toutes proportions dans l'eau, moins dans l'alcool et fort peu dans l'éther. Leur solution est alcaline.

Exposés à l'air et à la lumière ils jaunissent, puis brunissent et enfin se liquéfient ; si on chauffe alors il se dégage une odeur de corne brûlée ; une lessive concentrée de potasse ne les attaque pas. Une solution concentrée d'acétylure d'ammonium, mélangée à du nitrate d'argent, donne un précipité blanc qu'on lave à l'alcool, ce précipité redissous dans l'eau et chauffé dégage de l'aldéhyde en même temps qu'une portion d'argent est réduite.

L'acide sulfurique étendu agissant sur l'aldéhyde-ammoniaque met en liberté l'aldéhyde; avec l'iodure de méthyle ce composé ammoniacal donne de l'iodhydrate de triméthylamine (1).

L'aldéhyde se sépare donc de l'ammoniaque à lui combinée et l'iodure de méthyle n'agit que sur l'ammoniaque.

D'après cela l'hypothèse que l'aldéhyde-ammoniaque serait de l'acétylammonium : $CH^3C = O\text{-}AzH^4$, basée sur ce fait que le potassium et le sodium dégagent de l'hydrogène en agissant sur l'aldéhyde pour donner des produits

(1) Saens Dierz, ann. chem. u pharm., 90, p. 301.

de substitution encore peu définis, est donc invraisemblable d'après l'action de l'iodure de méthyle.

D'autre part Limpricht (1), se basant sur l'existence de l'acétylammonium, voulut préparer l'acétylbenzoïle par l'action du chlorure de benzoïle sur l'aldéhyde-ammoniaque d'après la formule.

$$C^2H^3O - AzH^4 + C^7H^5OCl = AzH^4Cl + C^2H^3O - C^7H^5O,$$

il n'y put parvenir : il obtint outre du chlorure ammonique un composé répondant à la formule $C^{16}H^{16}Az^2O^2$ insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids, cristallisant de ces solutions chaudes en longues aiguilles blanches. Ce composé chauffé avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de plomb dégage de l'aldéhyde et le liquide chaud laisse déposer de la benzamide.

De même Willm et Wischin (2) en faisant agir sur l'aldéhyde-ammoniaque de l'éther chlorocarbonique, la dédoublèrent en aldéhyde, acide chlorhydrique et carbaminate d'éthyle :

$$CH^3 - C = O - H - AzH^2 + CO \begin{array}{l} / Cl \\ \backslash OC^2H^5 \end{array} = CH^3 - COH + CO \begin{array}{l} / AzH^2 \\ \backslash OC^2H^5 \end{array} + HCl.$$

Cette manière de se comporter vis-à-vis de ces différents réactifs permet d'envisager l'aldéhyde ammoniaque comme une *amide* et de lui assigner la constitution

$$CH^3 - CH - OH - AzH^2$$

au lieu de celle de l'acétylammonium.

(1) Limpricht, ann. chem. u. pharm., 99, p. 119.
(2) Wilm et Wischin, ann. chem. u pharm., 147, p. 150.

L'acide sulfureux se comporte vis-à-vis de l'aldéhyde-ammoniaque d'une façon différente des autres acides ; il est absorbé avec élévation de température et par refroidissement, il se dépose une combinaison cristalline répondant à la formule $C^2H^7AzSO^3$, isomère avec la taurine; cette combinaison traitée par les acides, dégage de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde ; c'est elle-même qui prend naissance par l'agitation de l'aldéhyde avec un bisulfite alcalin; chauffée rapidement avec de la chaux sodée, elle dégage de l'éthylamine.

$$C^2H^7AzSO^3 + CaO = SO^4Ca + C^2H^5AzH^2.$$

L'aldéhyde-ammoniaque par déshydratation fournit diverses bases dont les principales sont :

1° *Hydracétamide* $C^6H^{12}Az^2$. — Elle prend naissance quand on abandonne à elle-même pendant plusieurs mois une solution d'aldéhyde dans l'ammoniaque alcoolique :

$$3C^2H^4O + 2AzH^3 = 3H^2O + C^6H^{12}Az^2.$$

C'est une base diacide, amorphe, facilement soluble, l'eau et les acides la décomposent à l'ébullition en :

2° *Oxytrialdine* $C^6H^{11}AzO$. — Elle dérive de la précédente

$$C^6H^{12}Az^2 + H^2O = AzH^3 + C^6H^{11}AzO$$

ou bien :

$$3C^2H^4O + AzH^3 = 2H^2O + C^6H^{11}AzO$$

3° *Oxytétraldine* $C^8H^{13}AzO$ (crotonalammoniaque). — Elle

s'obtient en chauffant à 100°-110° pendant vingt-quatre heures une solution alcoolique d'aldéhyde-ammoniaque; c'est une masse brune amorphe formant des combinaisons salines avec l'acide acétique, picrique, chlorhydrique.

4° *Oxypentaldine* $C^{10}H^{15}AzO$. — Elle s'obtient en chauffant la précédente vers 140°-150°, la combinaison avec le chlorure de platine et son picrate sont amorphes.

5° *Collidine* (aldéhydine) $C^8H^{11}Az$. — Bæyer a obtenu ce corps en chauffant vers 120°-130° de l'aldéhyde-ammoniaque avec de l'urée et de l'acétate d'ammoniaque.

$$4C^2H^4OAzH^3 = C^8H^{11}Az + 3AzH^3 + 4H^2O$$

C'est un liquide incolore peu soluble dans l'eau, bouillant vers 180°.

Les amides agissent sur l'aldéhyde comme l'ammoniaque. Les combinaisons que forme l'aldéhyde avec l'aniline, avec élimination d'eau sont les unes des éthylidènes-phénamines incolores, les autres des matières colorantes.

L'urée forme aussi avec l'aldéhyde des carbamides ou de l'hydrogène est remplacé par l'éthylidène avec éliminalion d'eau.

La cyanamide se dissout dans l'aldéhyde et au bout de vingt-quatre heures s'est transformée en un corps

$$Az^3(CAz)^3(C^2H^4)^3$$

qui correspond à

$$3AzH^2CAz + 3C^2H^4O - 2H^2O.$$

Thialdine. — L'aldéhyde ammoniaque en solution aqueuse additionnée d'ammoniaque et traitée par un cou-

rant d'hydrogène sulfuré donne naissance à la thialdine $C^6H^{13}AzS^2$ découverte en 1847 par MM. Liebig et Wœhler :

$$3C^2H^4OAzH^3 + 2H^2S = C^6H^{13}AzS^2 + 2AzH^3 + 3H^2O.$$

On recueille les cristaux qui se déposent au bout de peu de temps, on les lave à l'eau et on les fait recristalliser dans on mélange de trois parties d'éther et d'une partie d'alcool.

L'aldéhyde sulfurée se transforme aussi en thialdine sous l'influence de l'ammoniaque.

$$(6C^2H^4S + H^2S) + 8AzH^3 = 2C^6H^{13}S^2Az + 3(AzH^4)^2S.$$

Ces cristaux fondent à 43°, possèdent une odeur aromatique particulière, distillant sans décomposition avec la vapeur d'eau, mais qui chauffés seuls, se décomposent en une huile d'une odeur infecte qui distille en laissant un résidu brun.

La solution alcoolique de thialdine donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune devenant rouge, puis noir, elle forme avec les acides des sels cristallisés solubles ; on connaît le chlorhydrate, le cyanure, l'iodure, le bromure, le nitrate et le sulfate.

Hofmann, Fluckiger ont obtenu l'éthyl, la méthylthialdine et l'iodhydrate de méthylthialdine auxquels ils attribuent les formules

$$C^6H^{12}(C^2H^5)AzS^2$$
$$C^6H^{12}(CH^3)AzS^2$$
$$C^6H^{12}(CH^3)AzS^2, IH.$$

Sélénaldine $C^6H^{13}AzSe^2$. — Elle a été obtenue par Wœhler et Liebig en 1847 en traitant par l'acide sulfurique étendu une solution aqueuse d'aldéhyde-ammoniaque en

présence de fer sélénié, après avoir chassé tout l'air au moyen de l'hydrogène.

Elle est analogue en tout à la thialdine, mais plus instable.

Carbothialdine $C^5H^{10}Az^2S^2$. — Elle a été découverte par Redtenbacher et Liebig (1848), par l'action du sulfure de carbone sur une solution alcoolique d'aldéhyde-ammoniaque :

$$2C^2H^4OAzH^3 + CS^2 = C^5H^{10}Az^2S^2 + 2H^2O$$

Sa constitution est encore inconnue ; elle se présen sous forme de petits cristaux blancs, peu solubles dans l'eau et l'éther, plus solubles dans l'alcool.

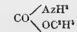
Hydrocyanaldine $C^9H^{12}Az^4$. — Elle a été découverte en 1854 par Strecker ; on la prépare en ajoutant à un mélange d'aldéhyde-ammoniaque et d'acide cyanhydrique autant d'acide chlorhydrique qu'il en faut pour aciduler.

On introduit le liquide dans des vases bien bouchés et on expose au soleil.

$$3C^2H^4OAzH^3 + 3CAzH + 2HCl = C^9H^{12}Az^4 + 2AzH^4Cl + 3H^2O$$

Action de l'acide cyanhydrique. *Alanine* (acide amidopropionique ou lactamidique) $C^3H^7AzO^2 = CH^3\text{-}CHAzH^2\text{-}COOH$ — L'alanine a été découverte par Strecker en 1850 ; elle représente une des deux amides dérivées de l'acide lactique de fermentation.

Elle est isomère de la lactamide $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}COAzH^2$ et de l'acide β amidopropionique $CH^2(AzH^2)\text{-}CH^2\text{-}COOH$, de l'uréthane



de la sarcosine ou methylglyocolle.

$$CO\begin{matrix}\diagup AzH(CH^3) \\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

Strecker l'a obtenue en évaporant après contact suffisant un mélange de deux parties d'aldéhyde-ammoniaque en solution aqueuse, une partie d'acide cyanhydrique et d'un excès d'acide chlorhydrique concentré, le résidu de l'évaporation est repris par l'alcool concentré qui dissout le chlorhydrate d'alanine, qu'on décompose en présence de l'eau par l'hydrate de plomb récemment précipité.

On a vu plus haut qu'en abandonnant ces réactifs en vase clos, il se produisait non plus de l'alanine, mais de l'hydrocyanaldine.

Si on emploie l'aldéhyde-ammoniaque on obtient de l'acide éthylidénolactique.

Kolbe (1) a obtenu l'alanine en transformant l'acide lactique au moyen du perchlorure de phosphore en chlorure de lactyle : $C^2H^4OCl^2$, celui-ci en éther par l'action de l'alcool (éther chloropropionique) $CH^3—CHCl—COOC^2H^5$ et en chauffant cet éther pendant quelques heures en vase clos à 100° avec de l'ammoniaque concentrée; ce procédé est calqué sur celui qui a permis à M. Cahours de préparer le glycocolle en partant de l'acide monochloracétique.

L'alanine cristallise en prismes rhomboïdaux incolores, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau. Chauffés doucement ils se subliment en partie, en chauffant brusquement on obtient de l'acide carbonique et de l'éthylamine

$$C^3H^7AzO^2 = CO^2 + C^2H^5AzH^2$$

La potasse concentrée la décompose à l'ébullition en

(1) Kolbe, ann. chem. u pharm., 113, p. 220.

ammoniaque, hydrogène, cyanure et acétate de potassium. L'acide nitreux dirigé en vapeur dans une solution aqueuse d'alanine la transforme en acide lactique, chauffée dans un courant d'acide chlorhydrique sec vers 200° elle se transforme en lactimide

$$CH^3 - CHAzH^2 - COOH = H^2O + CH^3CH - AzHCO$$

L'alanine forme avec les acides des combinaisons sans que les acides soient neutralisés, elle forme de même des combinaisons salines avec les métaux.

Strecker a donné le nom générique d'alanines à un groupe d'acides amidiques produits par la substitution du radical AzH^2 à un atome d'hydrogène du radical des acides gras.

Les deux modes de production de ces corps, soit par action de l'ammoniaque sur les acides gras bromés ou chlorés, soit par action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur les aldéhydes-ammoniaques, ainsi que leur constitution, permettent d'en faire une série homologue.

Les corps de cette série jusqu'ici connus sont :

Glycocolle (acide amidoacétique) $C^2H^5AzO^2 = CH^2AzH^2 — COOH$.

Alanine (acide amidopropionique) $C^3H^7AzO^2 = CH^3 — CH\ AzH^2 — COOH$.

Butalanine (acide amidobutyrique) $C^4H^9AzO^2 = C^3H^6AzH^2 — COOH$.

Valalanine (acide amidovalérique) $C^5H^{11}AzO^2 = C^4H^8AzH^2 — COOH$.

Leucine (acide amidocaproïque) $C^6H^{13}AzO^2 = C^5H^{10}AzH^2 — COOH$.

Ils sont à la fois acides et bases faibles sans action sur les couleurs végetales, quelques-uns existent tout formés dans l'économie animale.

L'acide azoteux en dégage de l'azote et de l'eau et remplace le groupe AzH^2 par OH :

Ex : $CH^2AzH^2\text{-}COOH + AzO^2H = \underbrace{CH^2OH - COOH}_{\text{Acide glycolique.}} + Az^2 + H^2O.$

Certains de ces composés possèdent des isomères produits par la substitution d'un ou de deux radicaux alcooliques à un ou deux atomes d'hydrogène du groupe AzH^2 d'un terme homologue inférieur; ainsi l'alanine est isomère avec le méthylglycocolle ou sarcosine

$$\underbrace{C^2H^4AzH^2COOH}_{\text{Alanine.}} \qquad \underbrace{CH^2AzH(CH^3) - COOH}_{\text{Méthylglycocolle.}}$$

De même la leucine est isomère avec le diéthylglycocolle.

Une autre cause d'isomérie est due à la propriété que possèdent ces alanines de former des éthers; ainsi outre l'alanine et le méthylglycocolle répondant à la formule $C^3H^7AzO^2$ il existe un troisième isomère le glycocollate de méthyle.

$$CH^2AzH^2 - COOCH^3$$

Enfin un dernier cas d'isomérie signalé est celui des uréthanes.

$$\underbrace{C^3H^7AzO^2}_{\text{Alanine.}} \text{ isomère avec } \underbrace{CO\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Uréthane.}}$$

$$\underbrace{C^2H^5AzO^2}_{\text{Glycocolle.}} \text{ isomère avec } CO\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix}$$

On prépare les aldéhydes homologues supérieurs de

l'acétaldéhyde par un des procédés indiqués plus haut, soit par oxydation de l'alcool, soit par distillation sèche, du sel de calcium de l'acide correspondant avec du formiate de calcium.

On les purifie par agitation avec du bisulfite de soude. L'aldéhydosulfite de sodium ainsi obtenu est lavé à l'alcool, recristallisé dans l'eau et décomposé à l'ébullition par une solution de carbonate sodique.

Les principaux de ces aldéhydes sont:

ALDÉHYDE PROPIONIQUE $C^3H^6O = CH^3 - CH^2 - CHO$. — C'est un liquide incolore, d'une odeur étouffante, de densité 0,807 à + 21°, bouillant à + 46°.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure $CH^3 - CH^2 - CHCl^2$.

On connaît aussi l'aldéhyde propionique bibromé $CH^2Br - CHBr - CHO$, obtenu par combinaison directe du brome avec l'acroléine.

ALDÉHYDE BUTYRIQUE NORMAL $C^4H^8O = C^3H^7 - CHO$. — Liquide incolore bouillant à 74°, de densité 0,834 à 0°.

On connaît son dérivé monochloré de substitution et un chloral butyrique ou aldéhyde trichlorobutyrique $C^4H^5Cl^3O$

L'ALDÉHYDE ISOBUTYRIQUE, isomère du précédent, est un liquide incolore, bouillant à 62°, de densité 0,8226 à 0°.

Les aldéhydes VALÉRIQUES NORMAUX et NON NORMAUX $C^5H^{10}O$, l'ALDÉHYDE CAPRIQUE $C^6H^{12}O$, CAPRYLIQUE $C^8H^{16}O$ et PALMITIQUE $C^{16}H^{32}O$, n'offrent rien de particulier ni comme préparation, ni comme propriétés.

L'*aldéhyde œnanthylique* $C^7H^{14}O$ ou œnanthol offre une

particularité dans sa préparation. On le retire le plus facilement des produits de la distillation sèche de l'huile de ricin et on le purifie au moyen du bisulfite de soude.

II. Famille. — *Aldéhydes appartenant à la série acrylique et répondant à la formule* $C^nH^{2n-2}O$.

Les aldéhydes de cette famille dérivent des hydrocarbures C^nH^{2n} ou des alcools monacides $C^nH^{2n}O$, ou encore des acides mono-atomiques, monacides $C^nH^{2n-2}O^2$.

Les deux aldéhydes connus de cette famille sont :

1° *Aldéhyde acrylique* ou *acroléine* $C^3H^4O = CH^2 = CH - CHO$. — Il s'obtient par l'oxydation ménagée de l'alcool allylique ou, plus simplement, par la distillation de la glycérine et des corps gras.

C'est un liquide incolore, dont les vapeurs sont très irritantes, bouillant à 52°, moins dense que l'eau qui en dissout peu.

Il ne donne pas de combinaison cristallisée avec les bisulfites.

Les agents réducteurs, le brome, le perchlorure de phosphore, la potasse agissent sur lui dans le même sens que sur les aldéhydes déjà étudiés. L'action de l'ammoniaque diffère un peu dans cette série : sous l'influence de l'ammoniaque gazeuse, les aldéhydes $C^nH^{2n-2}O$ donnent aussitôt des amides avec élimination d'eau.

Avec l'acroléine la réaction se passe en deux phases :

1° Production d'acroléine-ammoniaque.

$$C^6H^9AzO = 2C^3H^4O + AzH^3 - H^2O$$

2° Dédoublement de ce corps en eau et picoline.

$$C^6H^9AzO = H^2O + C^6H^7Az$$

L'acroléine se polymérise et donne un produit solide, la métacroléine 3 C^3H^4O (?).

2° *Crotonaldéhyde* $C^4H^6O = CH^3—CH = CH—CHO$. — Il s'obtient en partant de l'acétaldéhyde qu'on chauffe à 100° avec un peu de chlorure de zinc et quelques gouttes d'eau.

$$2CH^3 — CHO = CH^3 — CH = CH — CHO + H^2O$$

Nous avons déjà vu, à propos de l'acétaldéhyde, que l'acide chlorhydrique, réagissant sur celui-ci, produisait le même effet.

L'aldol, qui prend naissance dans des circonstances analogues, se dédouble quand on le chauffe en eau et crotonaldéhyde.

Cet aldéhyde est un liquide incolore d'une odeur agréable, puis irritante, bouillant à 104-105°.

Les agents oxydants le transforment en acide crotonique.

L'acide chlorhydrique s'y unit directement pour donner de l'aldéhyde butyrique chloré.

La *crotonal ammoniaque* ou oxytétraldine $C^8H^{13}AzO$ est un produit de polymérisation avec élimination d'eau de l'acétaldéhydammoniaque (voir plus haut).

Aux aldéhydes de cette famille, se rattachent des bases volatiles azotées, appelées bases *pyridines*, et qui prennent naissance en chauffant l'acroléine ou la crotonal-ammoniaque. Plusieurs de ces composés se retirent des produits de la distillation de la houille et des os. On peut les ranger en une série répondant à la formule $C^nH^{2n-5}Az$.

Les principales sont :

la Pyridine	C^5H^5Az	
la Picoline	C^6H^7Az	
la Lutidine	C^7H^9Az	
la Collidine (aldéhydine)	$C^8H^{11}Az$	dont il a déjà été parlé.
la Parvoline	$C^9H^{13}Az$	
la Corindine	$C^{10}H^{15}Az$	
la Rubidine	$C^{11}H^{17}Az$	
la Viridine	$C^{12}H^{19}Az$	

III. Famille. — *Aldéhydes appartenant à la série benzoïque et répondant à la formule* $C^nH^{2n-8}O$.

Les aldéhydes connus appartenant à cette famille sont au nombre de trois :

1° L'aldéhyde benzoïque $C^7H^6O = C^6H^5—CHO$

2° L'aldéhyde toluique $C^8H^8O = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CHO \end{cases}$

3° L'aldéhyde cuminique $C^{10}H^{12}O = C^6H^4 \begin{cases} C^3H^7 \\ CHO \end{cases}$

Aldéhyde benzoïque $C^6H^5—CHO$ (benzylal, hydrure de benzoyle, essence d'amandes amères). — Cet aldéhyde a été découvert en 1803 par Martrès. Il a été étudié ensuite par MM. Liebig et Wœhler, au point de vue de ses propriétés, mais c'est à MM. Robiquet et Boutron qu'on doit la connaissance du mécanisme de sa formation.

L'aldéhyde benzoïque existe tout formé dans les feuilles de laurier-cerise, du *prunus padus*, de l'*amygdalus persica*.

Il se forme :

1° Par l'oxydation au moyen de l'acide nitrique de l'al–

cool benzylique, de l'essence de cannelle, l'acide cinnamique, la cinnaméine, le benjoin ; par l'action de l'acide chromique sur la styracine, le stilbène et les matières protéiques ; de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse sur la styrone, la styracine, l'amygdaline, l'acide amygdalique ; enfin du bioxyde de plomb sur l'acide cinnamique.

2° Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium de l'acide benzoïque en solution saturée (Kolbe).

$$C^7H^6O^2 + H^2 = H^2O + C^7H^6O$$

3° En faisant passer sur de la poudre de zinc chauffée des vapeurs d'acide benzoïque et d'acide phtalique.

4° Par action de l'hydrogène naissant sur l'acide hippurique ou le cyanure de benzoyle (Kolbe).

5° En chauffant pendant plusieurs heures à 100° du chlorure de benzoyle et de l'acide azotique. Il se produit en même temps de l'acide benzoïque. MM. Lauth et Grimaux ont rendu ce procédé industriel.

6° En chauffant du chlorobenzol avec de la potasse alcoolique (M. Cahours).

$$C^7H^6Cl^2 + 2KHO = C^7H^6O + 2KCl + H^2O$$

7° Par l'action de l'hydrure de cuivre sur le chlorure de benzoyle (M. Chiozza).

$$2C^7H^5OCl + Cu^2H^2 = Cu^2Cl^2 + 2C^7H^6O$$

8° Par distillation sèche d'un mélange de formiate et de benzoate de calcium (M. Piria).

9° Par action du chlore, du brome, de l'iode en présence de l'eau sur la dibenzylamine (M. Limpricht).

Préparation. — On le prépare industriellement par le

dédoublement de l'*amygdaline* $C^{20}H^{27}AzO^{11}$, glucoside contenu dans les amandes amères.

Ce dédoublement est opéré à la faveur de l'eau par un ferment soluble azoté, l'*émulsine* ou *synaptase* qui se trouve à la fois dans les amandes douces et les amandes amères.

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CAzH + 2C^6H^{12}O^6$$

Les tourteaux d'amandes, privés par expression de leur huile grasse, sont pulvérisés et mis à digérer avec de l'eau pendant vingt-quatre heures à la température de 30-35°, puis soumis à la distillation au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

L'essence est entraînée avec la vapeur d'eau, et vient se déposer au fond du liquide aqueux en vertu de sa densité. On la décante et on l'agite avec de l'oxyde mercurique, pour lui enlever l'acide cyanhydrique qui l'accompagne. On décante à nouveau, et on purifie au moyen du bisulfite de soude; l'essence, régénérée de sa combinaison cristalline, est desséchée, puis rectifiée. C'est un liquide huileux, très réfringent, d'une odeur agréable, d'une densité de 1,05 à + 15°, bouillant à 180°, soluble dans 30 parties d'eau.

Dépourvue d'acide cyanhydrique, elle n'est pas vénéneuse à petite dose.

L'action des agents oxydants, du chlorure ou bromure de phosphore, est la même que sur les aldéhydes en général. Chauffée à 130-140° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, elle donne du toluol.

A 280°, l'acide iodhydrique la transforme en toluène C^7H^8. Un excès d'acide iodhydrique donne de l'hydrure d'heptyle C^7H^{16}. L'hydrogène naissant, dégagé par

l'amalgame de sodium mis en présence de l'eau à froid, la ransforme en alcool benzylique (M. Friedel).

$$C^7H^6O + H^2 = C^7H^8O$$

Il se produit en même temps de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne (M. Ammann).

$$C^{14}H^{14}O^2 = C^6H^5 - CH(OH) - C^6H^5,$$

M. Zinin obtint aussi l'hydrobenzoïne par réduction au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique.

L'ébullition avec la potasse alcoolique la transforme en alcool benzylique et benzoate de potasse.

$$2C^7H^6O + KHO = C^7H^8O + C^7H^5KO^2$$

L'hydrure de benzoyle chauffée au rouge vif, dans un tube rempli de pierre ponce, se dédouble en benzine et oxyde de carbone.

On connaît parmi les composés chlorés de substitution de l'aldéhyde benzoïque :

1° Le chlorure de benzoyle C^7H^5OCl obtenu par action directe du chlorure sur l'aldéhyde ;

2° L'aldéhyde chlorobenzylique $C^6H^4Cl - CHO$ (deux isomères) ;

3° L'aldéhyde dichlorobenzylique $C^6H^3Cl^2 - CHO$;

4° L'aldéhyde trichlorobenzylique $C^6H^2Cl^3 - CHO$;

5° Le dichlorure de benzyle $C^6H^5 - CHCl^2$ obtenu par l'action du perchlorure de phosphore.

L'aldéhyde *métanitrobenzylique* $C^6H^4(AzO^2) - CHO$ s'obtient en versant goutte à goutte de l'aldéhyde benzoïque dans de l'acide nitrique fumant.

Enfin l'aldéhyde sulfobenzoïque $C^6H^5 - CHS$ s'obtient en

chauffant le dichlorure de benzyle $C^6H^5 - CHCl^2$ avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium.

L'ammoniaque agit comme sur les aldéhydes de la série acrylique : il y a polymérisation et élimination d'eau : En solution aqueuse concentrée, elle réagit sur l'aldéhyde benzoïque et donne l'*hydrobenzamide* $C^{21}H^{18}Az^2$.

$$3C^7H^6O + 2AzH^3 = 3H^2O + \underbrace{(C^6H^5\text{-}CH)^3Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}}$$

L'*amarine*, isomère de celle-ci s'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque, ou en chauffant l'hydrobenzamide avec de la potasse caustique. C'est une base bien caractérisée, vénéneuse.

La *lophine* $C^{21}H^{18}Az^2$ prend naissance par distillation des deux précédentes.

Aldéhyde toluique C^8H^8O. — Il en existe trois isomères connus.

1° Aldéhyde *métatoluique*

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CHO \end{array}$$

s'obtient en faisant bouillir pendant vingt-quatre heures du chlorure de métaxylyle avec une solution aqueuse de nitrate de plomb. Liquide incolore bouillant à 199° et donnant par oxydation de l'acide métatoluique.

2° L'aldéhyde *paratoluique*

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CHO \end{array}$$

qu'on obtient en distillant un mélange de formiate et de paratoluate de calcium.

C'est un liquide incolore bouillant à 204°.

3° L'aldéhyde *alphatoluique*

$$C^6H^5 - CH^2 - CHO$$

il s'obtient comme le précédent en partant de l'alphatoluate de calcium.

Aldéhyde cuminique (cuminol)

$$C^{20}H^{12}O = C^6H^4 \begin{cases} C^3H^7 \\ CHO \end{cases}$$

il se trouve avec du cymol dans l'essence de cumin; on l'en retire au moyen du bisulfite de sodium. C'est une huile incolore d'une odeur agréable, bouillant à 237°.

Fondue avec la potasse caustique, il donne de l'acide cuminique et par ébullition avec la potasse alcoolique, de l'alcool cuminique.

L'acide chromique le transforme en acide térephtalique.

IV. Famille. — *Aldéhyde répondant à la formule* $C^nH^{2n-10}O$.

Le seul aldéhyde connu de cette famille est l'*aldéhyde cinnamique.*

$$C^9H^8O = C^6H^5 - CH = CH - CHO$$

Il est contenu dans les essences de cannelle et de cassia. On peut l'en isoler au moyen du bisulfite de soude.

Un mélange de cinnamate et de formiate de calcium donne par distillation sèche de l'aldéhyde cinnamique.

Nous avons déjà vu qu'il prenait naissance en saturant

de gaz chlorhydrique un mélange d'aldéhyde acétique et benzoïque.

C'est une huile incolore, plus dense que l'eau, insoluble dans ce véhicule; elle est indistillable, sauf avec la vapeur d'eau.

A l'air elle se transforme en acide cinnamique. Les oxydants la scindent en essence d'amandes améres et en acide benzoïque.

L'ammoniaque sèche fournit avec elle une combinaison cristalline, l'hydrocinnamide $(C^9H^8)^3Az^2$ avec départ d'eau.

Ve Famille.—*Aldéhyde répondant à la formule* $C^nH^{2n-14}O$

Ici encore un seul aldéhyde est connu, l'aldéhyde *isonaphtoïque.*

$$C^{11}H^8O = C^{10}H^7 - CHO$$

Il se prépare par distillation de l'isonaphtoate et du formiate de calcium et se purifie comme le précédent. Il se présente sous forme de paillettes brillantes, fusibles à 59,5, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther.

Les oxydants le transforment en acide isonaphtoïque.

II ORDRE. — Aldéhydes dérivés des alcools diatomiques ou des acides bibasiques et diatomiques.

En considérant un alcool diatomique

$$C^nH^{2n} \begin{cases} CH^2OH \\ CH^2OH \end{cases}$$

par exemple, on voit de prime abord que les deux fonctions alcooliques primaires peuvent subir l'oxydation, soit séparément, soit simultanément.

Dans le premier cas l'aldéhyde obtenu sera

$$C^nH^{2n} \begin{cases} CHO \\ CH^2OH \end{cases}$$

qui renfermera encore un groupe alcoolique.

Ce sera donc un aldéhyde à fonction mixte.

Dans le second cas l'alcool diatomique devient

$$C^nH^{2n} \begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases}$$

corps à double et exclusive fonction aldéhydique.

Nous nous occuperons ici uniquement de ceux-ci, les premiers faisant partie de la seconde grande classe, les aldéhydes à fonction mixte.

Les aldéhydes diatomiques proprement dits connus sont encore peu nombreux.

On ne connaît que :

1° Le glyoxal

$$C^2H^2O^2 = \begin{array}{c} CHO \\ | \\ CHO \end{array}$$

dérivé du glycol ou de l'acide oxalique.

2° L'aldéhyde succinique

$$C^4H^6O^2 = C^2H^4 \begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases}$$

dérivé de l'acide succinique appartenant à la série

$$C^nH^{2n-2}O^2$$

3° L'aldéhyde phtalique

$$C^8H^6O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases}$$

dans la série $C^nH^{2n-10}O^2$

Glyoxal

$$C^2H^2O^2 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

Il a été découvert par M. Debus dans l'oxydation du glycol et la préparation de l'acide glycolique.

On l'obtient plus facilement en oxydant l'alcool ordinaire par l'acide azotique.

C'est une masse amorphe, solide et déliquescente, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il se combine aux bisulfites alcalins et à l'ammoniaque.

Les oxydants le transforment en acides glyoxylique et oxalique.

Aldéhyde succinique

$$C^4H^6O^2 = \begin{matrix} / CHO \\ \backslash CHO \end{matrix}$$

Découvert par Saytzeff, par action de l'hydrogène naissant sur le chlorure de succinyle.

$$C^2H^4 \begin{matrix} / COCl \\ \backslash COCl \end{matrix} + 2H^2 = 2HCl + C^2H^4 \begin{matrix} / CHO \\ \backslash CHO \end{matrix}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 201°.

Aldéhyde phtalique $C^6H^4(CHO)^2$. Il existe deux isomères, l'aldéhyde phtalique et l'aldéhyde téréphtalique.

Ils s'obtiennent en hydrogénant les chlorures phtaliques correspondants.

DEUXIÈME PARTIE

Aldéhydes à fonction mixte.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les aldéhydes à fonction mixte ne peuvent dériver que d'un composé, alcool ou acide, à fonction multiple.

Prenons comme exemple un alcool diatomique : par oxydation partielle, il pourra donner naissance à un alcool-aldéhyde ; une oxydation plus profonde le transformera en alcool-acide ou en aldéhyde proprement dit diatomique et, enfin, en aldéhyde-acide, avant d'arriver au terme ultime de l'oxydation, qui est l'acide bibasique.

Ainsi, le glycol éthylénique, qui est le premier alcool diatomique de la série éthylénique, par oxydation successive, donnera naissance aux composés suivants :

1° $$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 - OH \end{array}}_{\text{Glycol.}} + O = H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ CHO \end{array}}_{\substack{\text{Oxaldéhyde} \\ \text{(aldéhyde-alcool).}}}$$

2° $$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 - OH \end{array}}_{\text{Glycol.}} + O^2 = 2H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array}}_{\substack{\text{Glyoxal} \\ \text{(aldéhyde diatomique).}}}$$

3° $\begin{matrix} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 - OH \end{matrix} + O^2 = 2H^2O + \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}$

Glycol. — Acide glyoxylique (aldéhyde-acide)

4° $\begin{matrix} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 - OH \end{matrix} + O^4 = 2H^2O + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

Glycol. — Acide oxalique (acide diatomique).

Cet exemple très simple permet de se rendre compte facilement de la dérivation des aldéhydes à fonction mixte.

Ceux-ci peuvent donc être considérés comme dérivant des alcools polyatomiques ou des alcools à fonction mixte par des modifications incomplètes.

Nous pourrons donc établir pour ces aldéhydes une classification analogue à celle des alcools à fonction mixte dont ils dérivent.

Nous avons déjà vu que les aldéhydes connus, à fonctions exclusivement aldéhydiques, dérivés des alcools polyatomiques, sont peu nombreux et se bornent à des aldéhydes correspondant à des alcools diatomiques. Ceux correspondant à des alcools d'une atomicité supérieure à deux sont inconnus.

Quant aux aldéhydes à fonction mixte, nous aurons à considérer quatre ordres :

1er *ordre*. Aldéhydes-alcools.
2e — Aldéhydes-acides.
3e — Aldéhydes-phénols.
4e — Aldéhydes-éthers.

Ier ORDRE. — Aldéhydes-alcools.

A cet ordre se rattachent, outre quelques produits de laboratoire, de nombreux produits naturels, principes immédiats végétaux.

Les glucosides sont, en effet, considérés par quelques auteurs comme des éthers d'un aldéhyde-alcool, le glucose.

Nous pourrons donc diviser les aldéhydes-alcools en deux familles :

1° Aldéhydes-alcools proprement dits.

2° Aldéhydes-alcools à fonction multiple.

I. Famille. — *Aldéhydes-alcools proprement dits.*

Bien que la théorie laisse entrevoir un grand nombre de corps rentrant dans cette famille, on n'en connaît jusqu'à présent qu'un nombre fort restreint.

Ce sont :

1° L'*oxaldéhyde*

$$C^2H^4O^2 = \begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ CHO \end{array}$$

ou premier aldéhyde du glycol éthylénique.

2° L'*aldol*

$$C^4H^8O^2 = CH^3 - CHOH - CH^2 - CHO$$

ou aldéhyde du glycol butylénique normal primaire secondaire.

3° L'*aldéhyde pyromucique* (furfurol)

$$C^5H^4O^2 = C^4H^2\begin{cases}OH \\ CHO\end{cases}$$

4° Le *glucose*

$$C^6H^{12}O^6 = CH^2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CHO$$

L'un des plus importants de ces corps est l'aldol, découvert par M. Würtz (1).

Il prend naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique faible sur l'aldéhyde acétique ; il se produit une condensation de deux molécules d'aldéhyde avec commencement de déshydratation qui s'arrête à la séparation d'un groupe oxhydrile, lequel sert à réunir les deux restes de la double molécule d'aldéhyde :

$$\underbrace{CH^3 - CHO}_{\text{Acétaldéhyde.}} + CH^3 - CHO = \underbrace{CH^3 - CHOH - CH^2 - CHO}_{\text{Aldol.}}$$

On obtient ainsi un corps à fonction aldéhyde et alcool secondaire qui n'est autre que l'aldéhyde du glycol butylénique primaire secondaire : $CH^3—CHOH—CH^2—CH^2OH$.

Ce corps est très instable : il s'altère spontanément et se modifie sous l'action de la chaleur et des différents réactifs.

Le principal produit de l'action de la chaleur est l'aldéhyde crotonique :

$$\underbrace{C^4H^8O^2}_{\text{Aldol.}} = \underbrace{C^4H^6O}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + H^2O$$

(1) Wurtz. Comptes rendus, t. LXXIV, p. 1361, et t. LXXVI, p. 1165.

Sous l'influence des agents oxydants, il se transforme en acide β-oxybutyrique

$$\underbrace{CH^3 - CHOH - CH^2 - CHO}_{\text{Aldol.}} + O = \underbrace{CH^3 - CHOH - CH^2 - COOH}_{\text{Acide } \beta\text{. oxybutyrique.}}$$

L'hydrogène naissant le transforme en butylglycol primaire secondaire :

$$\underbrace{CH^3 - CHOH - CH^2 - CHO}_{\text{Aldol.}} + H^2 = \underbrace{CH^3 - CHOH - CH^2 - CH^2OH}_{\text{Glycol butylénique primaire secondaire.}}$$

Furfurol

$$C^5H^4O^2 = C^4H^2 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases}$$

(aldéhyde pyromucique).

Le furfurol, découvert par Dœbereiner, est l'aldéhyde de l'acide pyromucique, bibasique et hexatomique. Il s'obtient par distillation sèche du sucre et la distillation du son avec l'acide sulfurique étendu.

Par oxydation, il produit l'acide pyromucique.

Glucose

$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^6 \begin{cases} (OH)^5 \\ CHO \end{cases}$$

Le glucose est le type d'une classe de corps de fonction aldéhydique qui sont, pour la plupart, des principes immédiats végétaux.

Le glucose est le premier aldéhyde de la mannite qu'il régénère sous l'influence de l'hydrogène naissant :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} + H^2 = \underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{Mannite.}}$$

Sa constitution est représentée par la formule

$$C^6H^{12}O^6 = CH^2OH \left\{ \begin{matrix} (CHOH)^4 \\ CHO \end{matrix} \right.$$

Le glucose est donc un aldéhyde-alcool pentatomique tétrasecondaire.

Cette fonction pentalcoolique est confirmée par l'existence d'un glucose tétracétomonochlorhydrique

$$C^5H^6Cl(OC^2H^3O)^4 - CHO$$

Ce aldéhyde-alcool est le point de départ d'un grand nombre de dérivés de fonctions complexes, produits naturels pour la plupart, que nous rangérons dans la seconde famille.

II. Famille. — *Aldéhydes-alcools à fonction multiple.*

Entre ces produits fort nombreux, nous établirons la classification suivante :

1° Les éthers composés ou glucosides proprement dits, combinaisons du glucose avec les acides.

2° Les éthers composés acides ou combinaisons du glucose avec des acides polyatomiques.

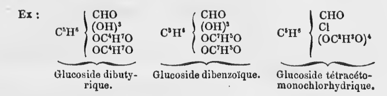
3° Les éthers mixtes, combinaisons du glucose avec des alcools ou des phénols.

4° Les éthers composés mixtes, combinaisons d'un glucose, d'un alcool ou d'un phénol et d'un acide. Polyglucoside.

5° Anhydrides aldéhydo-alcooliques.

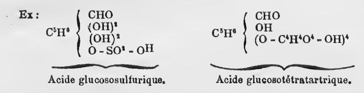
I. Les *éthers composés* du glucose ou glucosides proprement dits sont des composés dérivant du glucose par

substitution de 1, 2, 3, etc., radicaux acides à l'hydrogène des oxhydriles alcooliques du glucose.



Glucoside dibutyrique. Glucoside dibenzoïque. Glucoside tétracétomonochlorhydrique.

II. Les *éthers composés acides* résultent de la combinaison des acides polyatomiques avec les glucoses.

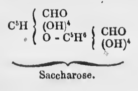


Acide glucososulfurique. Acide glucosotétratartrique.

Ces composés ont une constitution analogue à celle des acides glycérotartrique, mannitartrique, etc. M. Berthelot considère le tannin comme un acide glucosotrigallique.

III. Dans les *éthers mixtes*, combinaisons du glucose avec les alcools, on peut ranger la saccharose et ses isomères.

On peut, en effet, envisager cette dernière comme du glucose dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical mono-atomique de la lévulose qui est un alcool-aldéhyde comme le glucose :



Saccharose.

formule qui assignerait à la saccharose une fonction dialdéhydique et octoalcoolique : cette dernière hypothèse a été confirmée par la découverte de la saccharose octoacétylée.

$$C^5H^6 \begin{cases} CHO \\ (O - C^2H^3O)^4 \\ O - C^5H^6 \begin{cases} CHO \\ (O - C^2H^3O)^4 \end{cases} \end{cases}$$

Saccharose octoacétylée.

IV. Les *éthers composés mixtes* ou combinaison d'un glucose, d'un alcool ou d'un phénol et d'un acide, forment une grande partie des principes végétaux si nombreux connus sous le nom de glucosides. La plupart de ces corps sont encore peu étudiés ; nous nous contenterons de citer un exemple des mieux connus d'entre eux :

La *populine* ou benzoylsalicine.

$$C^5H^6 \begin{cases} CHO \\ (OH)^4 \\ O - C^6H^4 - CH^2 - OC^7H^5O \end{cases}$$

qui sous l'influence de la baryte se dédouble en acide benzoïque et salicine :

$$2\left[C^5H^6 \begin{cases} CHO \\ (OH)^4 \\ O-C^6H^4-CH^2-OC^7H^5O \end{cases}\right] + BaH^2O^2 = [C^7H^5O^2]^2Ba +$$

Populine. Benzoate de baryum.

$$2\left[C^5H^6 \begin{cases} CHO \\ (OH)^4 \\ O - C^6H^4 - CH^2 - OH \end{cases}\right]$$

Salicine.

La salicine à son tour bouillie avec les acides étendus se transforme en glucose et saligénine (alcool-phénol)

$$\underbrace{C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4\text{-}CH^2OH\end{array}\right.}_{\text{Salicine.}} + H^2O = \underbrace{C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OH)^4\\OH\end{array}\right.}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^6H^4\begin{array}{l}\diagup OH\\\diagdown CH^2OH\end{array}}_{\text{Saligénine.}}$$

De même la *phlorizine* dont la molécule renferme un éther phénolique, uni à une molécule d'eau, se scinde sous l'influence des acides étendus, à l'ébullition, en glucose et phlorétine.

$$\underbrace{C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^3\begin{array}{l}\diagup OH\\\diagdown OC^9H^9O^2\end{array}\end{array}\right.}_{\text{Phlorizine.}} + H^2O = \underbrace{C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OH)^4\\OH\end{array}\right.}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}(OH)^3\\OC^9H^9O^2\end{array}\right.}_{\text{Phloroglucine phlorétique (phlorétine).}}$$

Cette dernière à son tour se décompose sous l'influence de la potasse en phloroglucine et acide phlorétique.

$$\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}(OH)^3\\OC^9H^9O^2\end{array}\right.}_{\text{Phlorétine.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.}_{\text{Phloroglucine (phénol triatomique.)}} + \underbrace{C^8H^8\begin{array}{l}\diagup OH\\\diagdown COOH\end{array}}_{\text{Acide phlorétique (acide-phénol.)}}$$

Nous bornerons là ces exemples de dédoublement des glucosides ; ces corps ont d'ailleurs tous, comme caractère commun, la propriété de se dédoubler sous l'influence des acides ou des alcalis bouillants, quelquefois sous l'action d'autres agents, tels que certains ferments, en glucose et un ou plusieurs autres corps dont les fonctions varient avec la nature du glucoside d'où ils dérivent.

V. *Anhydrides aldéhydo-alcooliques*. Ces corps sont encore peu étudiés : on ne connaît qu'un genre de composés répondant aux caractères des anhydrides : les glucosanes, lévulosanes, etc.

Ces corps diffèrent du glucose par les éléments de l'eau et jouissent des propriétés des anhydrides en général.

Ex. : Glucosane

$$C^5H^6 \begin{cases} CHO \\ (OH)^3 \\ O \end{cases}$$

L'amidon, la dextrine, la cellulose, la gomme, etc., sont isomères avec les glucosanes et possèdent la propriété de se transformer comme elles en glucose sous l'influence des acides étendus.

Il est probable que tous ces principes sont des anhydrides dans le genre des glucosanes.

IIe ORDRE. — Aldéhydes-acides.

Ces corps dérivent d'un alcool polyatomique ou d'un alcool à fonction mixte, dans lequel une fonction alcoolique a été transformée en fonction aldéhyde, une autre par oxydation plus complète, en fonction acide.

Ils jouissent donc des propriétés des acides et des aldéhydes.

L'*acide glyoxylique*

$$C^2H^2O^3 = \begin{array}{l} COH \\ | \\ COOH \end{array}$$

est le seul aldéhyde-acide proprement dit que l'on connaisse. Il s'obtient en chauffant l'acide dibromacétique avec l'eau et l'oxyde d'argent. Il se forme aussi en même temps que l'acide glycolique, par oxydation lente de l'alcool éthylique au moyen de l'acide azotique.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il donne de l'acide glycolique : par oxydation, il se transforme en acide oxalique.

$$\underbrace{\begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Acide glyoxylique.}} + H^2 = \underbrace{\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Acide glycolique.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Acide glyoxylique.}} + O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Parmi les aldéhydes-acides à fonction complexe, nous citerons les aldéhydes aromatiques qui, outre les groupes CHO, COOH, renferment le groupe OH et sont ainsi les intermédiaires des acides bibasiques triatomiques. Ils s'obtiennent par action du chloroforme sur les oxacides en solution alcaline.

1° Les *acides aldéhydoxybenzoïques* (ou acide aldéhydosalicylique)

$$C^8H^6O^4 = C^6H^3 \begin{cases} CHO \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

Il en existe trois isomères, α, β, γ.

2° L'*acide aldéhydoprotocatéchique* ou isonoropianique

$$C^8H^6O^5 = C^6H^3 \begin{cases} (OH)^2 \\ COOH \\ CHO \end{cases}$$

3° L'*acide aldéhydovanillique* (acide aldéhydométhylprotocatéchique)

$$C^9H^8O^5 = C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} CHO \\ OH \\ OCH^3 \\ COOH \end{array} \right.$$

4° L'*acide opianique* (acide aldéhydodiméthylprotocatéchique)

$$C^{10}H^{10}O^5 = \left\{ \begin{array}{l} CHO \\ (OCH^3)^2 \\ COOH \end{array} \right.$$

III° ORDRE. — Aldéhydes phénols.

Ces aldéhydes dérivent des acides phénols par substitution d'une fonction aldéhydique à une fonction acide.

Selon que ces acides phénols renfermeront une ou plusieurs fonctions acides, on pourra avoir des aldéhydes phénols renfermant une ou plusieurs fonctions aldéhydiques.

Nous citerons parmi ces composés :

1° L'*aldéhyde salicylique* (oxybenzoïque)

$$C^7H^6O^2 = C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CHO \end{array}$$

qui possède deux isomères, ortho et para.

L'aldéhyde orthoxybenzoïque se trouve en assez grande quantité dans l'essence de *spiræa ulmaria*.

2° L'*aldéhyde protocatéchique*

$$C^7H^6O^3 = C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup (OH)^2 \\ \diagdown CHO \end{array}$$

3° Le *résorcylaldéhyde*, isomère du précédent.

4° Le *résorcène-dialdéhyde*

$$C^6H^6O^4 = C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} (OH)^2 \\ (CHO)^2 \end{array} \right.$$

IVe ORDRE. — Aldéhydes-éthers.

Les aldéhydes-éthers comprennent tous les dérivés des aldéhydes précédents, obtenus par substitution d'un radical alcoolique ou acide à un ou plusieurs atomes d'hydrogène phénolique de ceux-ci.

Nous citerons :

1° L'*aldéhyde méthylsalicylique*

$$C^8H^8O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} O-CH^3 \\ CHO \end{array} \right.$$

2° L'*aldéhyde méthylparaoxybenzoïque* (ou aldéhyde anisique), isomère du précédent et qui se trouve dans l'essence d'anis.

3° L'*aldéhyde méthylprotocatéchique* ou vanilline.

$$C^8H^8O^3 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} O-CH^3 \\ OH \\ CHO \end{array} \right.$$

4° L'*aldéhyde acétylsalicylique*

$$C^9H^8O^3 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ CHO \end{array} \right.$$

et enfin l'*aldéhyde méthylène protocatéchique* ou pipéronal

$$C^8H^6O^3 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle CH^2, \quad -CHO$$

obtenu par oxydation de l'acide pipérique.

A cet ordre d'aldéhydes, peuvent se rattacher des aldéhydes à fonction multiple dont nous avons déjà parlé à propos des aldéhydes-alcools et des aldéhydes-acides.

Nous nous étions proposé d'abord de consacrer une troisième partie à la classe des carbonyles, mais le temps ne nous a pas permis de remplir cette partie de notre programme.



Paris. — A. Parent, imp. de la Fac. de médec., rue M.-le-Prince, 31.
A. Davy, successeur.